

# **HOCHEFFIZIENTE METALLISCHE DÜNN- SCHICHTELEKTRODEN DURCH DIREKTE LASERINTERFERENZSTRUKTURIERUNG**

## Dissertation

der Fakultät Maschinenwesen  
der  
Technischen Universität Dresden

Zur

Erlangung des akademischen Grades  
Doktoringenieur (Dr.-Ing.)  
vorgelegte Dissertation

von

Dipl.-Ing. Sebastian Eckhardt  
geboren am 27. August 1976 in Dohna

Erster Gutachter: Prof. Dr. Andrés F. Lasagni  
Zweiter Gutachter: Prof. Dr. Alexander Brosius

Tag der Einreichung: 10. Dezember 2015

## **SELBSTSTÄNDIGKEITSERKLÄRUNG**

Hiermit erkläre ich, dass ich die von mir am Institut für Oberflächen- und Fertigungstechnik der Fakultät Maschinenwesen eingereichte Dissertationsschrift zum Thema „Hocheffiziente metallische Dünnschichtelektroden durch direkte Laserinterferenzstrukturierung“ selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt sowie Zitate kenntlich gemacht habe.

Sebastian Eckhardt

Dresden, 25.November 2015

# INHALTSVERZEICHNIS

1	Einleitung.....	1
2	Theoretische Grundlagen.....	4
2.1	Verfahren zur Herstellung von Dünnschicht-Elektroden.....	4
2.1.1	Verdampfungsverfahren.....	4
2.1.2	Sputterverfahren.....	5
2.1.3	Metallorganische Gasphasenepitaxie – MOCVD.....	6
2.2	Schichtwachstum von Metallfilmen in PVD-Verfahren.....	7
2.3	Elektrische Eigenschaften von Dünnschicht-Elektroden.....	9
2.3.1	Mechanismen der elektrischen Leitung in Festkörpern.....	9
2.3.2	Elektrische Charakteristika von Indiumzinnoxid-Schichten.....	10
2.3.3	Elektrische Charakteristika dünner Metallschichten.....	10
2.4	Optische Eigenschaften dünner Schichten.....	13
2.4.1	Wechselwirkung von Licht mit Materie.....	13
2.4.2	Lichtmanipulation durch periodische Strukturen.....	14
2.4.3	Optische Eigenschaften transparenter ITO-Schichten.....	17
2.4.4	Optische Eigenschaften metallischer Dünnschichten.....	18
2.5	Grundlagen lasergestützter Bearbeitungsmethoden.....	19
2.5.1	Materialablation durch gepulste Laserstrahlung.....	19
2.5.2	Theoretische Grundlagen zur Bestimmung der Ablationsschwelle.....	21
2.6	Verfahren zur Mikrostrukturierung von Oberflächen.....	22
2.6.1	Elektronenstrahl-Lithographie.....	23
2.6.2	Sequentielles Laserstrukturieren.....	24
2.6.3	Strukturieren mit Laserinterferenz.....	25
2.7	Aktueller Forschungsstand zur DLIP dünner Metallschichten.....	29
2.7.1	DLIP metallischer Filme mit Nanosekunden-Pulsen.....	29
2.7.2	DLIP metallischer Filme mit Pikosekunden-Pulsen.....	35

3	Experimentelle Arbeit.....	37
3.1	Entwicklung numerischer Rechenmodelle .....	37
3.1.1	Modellierung des Interferenzvolumens .....	37
3.2	Thermische Simulationen.....	38
3.3	Experimente und Versuchsanordnungen.....	42
3.3.1	Verwendete Lasersysteme .....	42
3.3.2	Vorgehensweise zur Bestimmung der Ablationsschwellwerte .....	42
3.3.3	Laser-Annealing metallischer Dünnschichten.....	43
3.3.4	Direkte Laserinterferenzstrukturierung .....	44
3.3.5	Übersicht der verwendeten Dünnschichtsubstrate .....	47
3.3.6	Mess- und Analysemethoden .....	49
4	Auswertung und Diskussion.....	55
4.1	Ermittlung der Ablationsschwellwerte.....	55
4.1.1	Ablationsschwellwerte bei Nanosekunden-Pulsen .....	55
4.1.2	Ablationsschwellwerte bei Pikosekunden-Pulsen .....	58
4.2	Charakterisierung unbehandelter Dünnschichten .....	58
4.2.1	Topographische Eigenschaften unbehandelter Metaldünnschichten.....	58
4.2.2	Optische und Elektrische Eigenschaften unbehandelter metallischer Filme....	60
4.3	Charakterisierung lasergeglühter Metaldünnschichten .....	60
4.3.1	Optische Eigenschaften lasergeglühter Metallfilme .....	60
4.3.2	Elektrische Eigenschaften lasergeglühter Metallschichten.....	61
4.3.3	Schlussfolgerungen aus den Annealing-Experimenten .....	63
4.4	Ergebnisse der Modellrechnungen .....	63
4.4.1	Mathematische Simulation der Interferenzeigenschaften.....	63
4.5	Charakterisierung DLIP-strukturierter Metaldünnschichten .....	67
4.5.1	DLIP-Strukturierung von Silberdünnschichten ns-Pulsen .....	67
4.5.2	DLIP-Strukturierung von Silberdünnschichten mit ps-Pulsen.....	71
4.5.3	DLIP-Strukturierung von Kupferdünnschichten mit ns-Pulsen .....	77



4.5.4	DLIP-Strukturierung von Kupferdünnschichten mit ps-Pulsen .....	89
4.5.5	DLIP-Strukturierung von Aluminiumdünnschichten mit ns-Pulsen .....	93
4.5.6	DLIP-Strukturierung von Aluminiumdünnschichten mit ps-Pulsen .....	106
4.5.7	DLIP-Strukturierung von Chromdünnschichten mit ns-Pulsen .....	111
4.5.8	Charakterisierung DLIP-strukturierter Vielschicht-Substrate .....	116
4.6	Optische Charakterisierung .....	117
4.6.1	Optische Eigenschaften mittels ns-Pulsen strukturierter Filme .....	119
4.6.2	Optische Eigenschaften mittels ps-Pulsen strukturierter Filme .....	127
4.6.3	Optische Charakterisierung DLIP-strukturierter Vielschicht-Substrate .....	129
4.7	Elektrische Eigenschaften .....	131
4.7.1	Schichtwiderstand DLIP-strukturierter Metallelektroden .....	131
4.7.2	Schichtwiderstand DLIP-strukturierter Vielschicht-Elektroden .....	140
5	Zusammenfassung .....	143
6	Ausblick .....	148
7	Literaturverzeichnis .....	149
8	Anhang .....	160

# ABKÜRZUNGS- UND SYMBOLVERZEICHNIS

$\alpha$	Raumwinkel der Strahlüberlagerung bei DLIP
A	optische Absorption
$\beta$	Orientierungswinkel des Strahlvektors in der Projektionsebene (DLIP)
$\epsilon_0$	Dielektrizitätskonstante
$\delta$	Schichtdicke
$\theta$	Einfallswinkel
$\varphi$	Phasenverschiebung der elektromagnetischen Welle
$\Phi$	Laserfluenz (Energiedichte)
$\chi$	Wärmeleitfähigkeit
$\lambda$	Wellenlänge
$\Lambda$	Strukturperiode
$\Psi$	Aspektverhältnis
$\omega_0$	Strahlradius
I	Intensität einer elektromagnetischen Welle
$\rho$	Materialdichte
P	optische Reflexion
$\tau_{  }$	Zeitraum für die Ion-Ion-Wechselwirkung bei Energieübertragung im Gitter
$T_{\text{tot}}$	totale optische Durchlässigkeit, Gesamttransmission
$T_{\text{diff}}$	diffuse optische Durchlässigkeit, diffuse Transmission
$\sigma$	Oberflächenspannung

a	Absorptionskoeffizient für elektromagnetische Strahlung in Materie
AlAg	MoO <sub>3</sub> (4)/Al(3)/Ag(15)-Vielschicht-Elektroden
CrAg	MoO <sub>3</sub> (4)/Cr(1)/Ag(15)-Vielschicht-Elektroden
AS	Ablationsschwellwert
c	Lichtgeschwindigkeit
d	Strukturtiefe
E <sub>p</sub>	Energiemaximalwert
E <sub>Abl</sub>	Ablationsenergie
H	Haze, Beugungseffizienz
I	Stromstärke
k	Wellenvektor
LLM	Linse-Linse-Methode
LPM	Linse-Prisma-Methode
MOCVD	metallo-organic chemical vapour deposition
n	Brechungsindex
ns	Nanosekunden
ps	Pikosekunden
p	Reflexionskoeffizient für Grenzflächenstreuung in Fuchs-Sondheimer-Gleichung
q <sub>v</sub>	spezifische Verdampfungsenthalpie
q <sub>s</sub>	spezifische Schmelzenthalpie
Q	Wärme, allg.
R	elektrischer Widerstand

$\mathcal{R}$	Koeffizient der elastischen Elektronenreflexion an Korngrenzen in Mayadas-Shatzkes-Gleichung)
$t_{\text{EPR}}$	Elektronen-Phonon-Relaxationszeit
$t_p$	Laserpulsdauer
$T_0$	Ausgangstemperatur
$T_s$	Schmelztemperatur
$T_v$	Verdampfungstemperatur
$U$	Spannung

# 1 EINLEITUNG

Bei der Betrachtung von aktuellen technischen Entwicklungen ist auf vielen unterschiedlichen Gebieten ein deutlicher Trend zur Miniaturisierung von komplexen Systemen zu verzeichnen. Während sich diese Tendenz in ihrer Anfangszeit hauptsächlich auf elektronische Schaltungskomponenten beschränkte, erstreckt sie sich mittlerweile auf die übergreifende Integration einer Vielzahl von Subsystemen und Anwendungen aus vielen Fachbereichen wie Chemie, Biologie, Energietechnik, Sensorik sowie Messtechnik und Maschinenbau. Derartige Konzepte werden in der Fachwelt als MEMS (Microelectromagnetical Systems) bezeichnet [JHA08, GHO11]. Die Gründe für eine stetige Verkleinerung und Integration liegen zum einen in der Möglichkeit zur Reduktion von Gewicht und Baugröße, was Vorteile bezüglich der Herstellungskosten aber auch der Anwendungsbreite mit sich bringt. Auf der anderen Seite können Mikro- und Nanotechnologien zur Erzielung vollkommen neuartiger System- und Materialeigenschaften führen, vielfach zur Effizienzsteigerung beitragen und helfen Verschleiß zu reduzieren [JHA08, LOJ07]. Als prominentes Beispiel dieser Entwicklung können die inzwischen weitverbreiteten mobilen Kommunikationsendgeräte mit berührungsempfindlichen Bildschirmen (sog. Smartphones) angeführt werden, die im Wesentlichen leistungsstarke autarke Kleincomputer darstellen. Neben hochauflösenden Dünnschichtdisplays und miniaturisierten Lagesensoren zeichnen sich derartige Telefone durch leistungsstarke digitale Transpondereinheiten von sehr geringer Größe aus. Vor allem aufgrund ihrer hohen Integrationsdichte ist es diesen modernen Kommunikationsgeräten möglich, bei einer großen Vielfalt von Funktionen mit einem Minimum an Energie zu operieren [CAR12, JU13].

Besondere Beachtung verdienen in Hinblick auf die wachsende Kompaktheit und Verkleinerung technisch komplexer Systeme Technologien, deren funktionelle Basis von dünnen, elektrisch leitenden oder halbleitenden Filmen gebildet wird. Derartige Komponenten finden beispielsweise Anwendung als Plasmaquellen in bilderzeugenden Systemen, als sensoraktive Teile hochempfindlicher Analysatoren, als Miniatur-Massenspektrometer oder als Elektroden in hocheffizienten Akkumulatoren und in flexiblen Dünnschichtapplikationen von Photovoltaik bzw. Photolumineszenz [NAL02, RÜG09, HAE87, BUC13].

Vor allem für Transparenz erfordernde Anwendungen auf den beiden letztgenannten Sektoren aber auch für die Frontelektroden berührungsempfindlicher Bildschirme wird gegenwär-

tig zumeist Indiumzinnoxid (ITO – indium tin oxide) verwendet [BUC13, NAL02, SOL98]. Dieses Material aus der Klasse der transparenten leitfähigen Oxide (TCOs – transparent conducting oxides) vereint niedrigen elektrischen Flächenwiderstand mit gleichzeitig hoher optischer Transluzenz im menschlich sichtbaren Lichtspektrum [SOL98, NAL02, HAE87]. Durch die rapide zunehmende Anzahl von Einsatzfeldern für diesen Werkstoff unterliegt der Preis für das Seltenerdmetall Indium jedoch seit mehreren Jahren einem starken Anstieg mit unvorhersehbaren Schwankungen und Lieferengpässen [ONE10, MOS11]. Um die Vorteile moderner Dünnschichtelektronik auch in Zukunft nutzen und weiterentwickeln zu können, steht daher die Suche nach einer preiswerten, nachhaltigen und verlässlichen Alternative für ITO-Dünnschichten im Blickpunkt des Interesses vieler Hersteller [SCH03, GH013].

Die vorliegende Arbeit widmet sich der Untersuchung verschiedener metallischer Filme aus Aluminium, Silber, Kupfer und Chrom mit Schichtdicken im Nanometerbereich hinsichtlich ihrer Eignung als teiltransparente Elektroden für Dünnschichtanwendungen. Nach der Abscheidung der Metallphase wird ein Teil der Trägersubstrate einer Laser-Annealing Behandlung unterzogen. Der Hauptanteil durchläuft jedoch ein Verfahren zur direkten Laserinterferenzstrukturierung (DLIP), regelmäßige Lochmuster unterschiedlicher Periodizität in die Metallschicht eingebracht werden. Für dieses Verfahren kommen Lasersysteme mit Piko- und Nanosekundenpulsen zum Einsatz. Bei der anschließenden Charakterisierung der Substrate werden sowohl topographische, optische als auch elektrische Eigenschaften erfasst und ausgewertet. Insbesondere wird dabei der Frage nachgegangen, ob es möglich ist, mit preiswerten metallischen Dünnschichtelektroden den elektrischen und optischen Eigenschaften des Werkstoffs ITO nahezukommen oder diese sogar zu übertreffen.

Kapitel 2 enthält den Theorieteil, der die zum Verständnis der vorliegenden Arbeit notwendigen wissenschaftlichen Grundlagen vermittelt. Außerdem wird der aktuelle Stand der Technik, wie z.B. Verfahrenswege zur Mikrostrukturierung und zur Herstellung dünner leitfähiger Schichten erörtert. Die Beschreibung der durchgeführten numerischen Berechnungen und der Laborexperimente erfolgt im dritten Kapitel. Der Experimentalteil beginnt mit einer Bestimmung der Ablationsschwellwerte, die als Grundlage für alle weiteren Versuche dienen. Den Schwerpunkt der Versuche bildet die Interferenzstrukturierung metallbedampfter Glas-substrate. Das nachfolgende Kapitel 4 umfasst die gesammelte Darstellung von Ergebnissen und die Auswertungen aller durchgeführten Simulationen und Experimente. In diesem Zuge erfolgen die Analysen und Charakterisierungen von optischen, elektrischen und topographischen Eigenschaften der Testobjekte. Abschließend geben die Kapitel 5 und 6 eine verglei-

chende Übersicht der gewonnenen Ergebnisse und gehen auf weiterführende Versuche und Möglichkeiten zur Effizienzsteigerung von metallischen Dünnschichtelektroden ein. Der Literaturteil mit einer Übersicht der verwendeten Quellen befindet sich in Kapitel 7. Der Anhang in Kapitel 8 enthält alle der zum Verständnis der Arbeit erforderlichen Daten in Form von Diagrammen und Tabellen.

## 2 THEORETISCHE GRUNDLAGEN

### 2.1 VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON DÜNNSCHICHT-ELEKTRODEN

Für die Herstellung dünner Schichten auf Trägersubstraten existieren sowohl chemische (CVD) als auch physikalische Technologien (PVD). Die folgenden Abschnitte stellen die am häufigsten verwendeten der gegenwärtig existierenden Methoden vor und weisen auf Besonderheiten sowie Vor- und Nachteile der jeweiligen Technologie hin.

#### 2.1.1 Verdampfungsverfahren

Die Verdampfung im Vakuum wird als weit verbreitetes und vom technischen Standpunkt her einfachstes der PVD-Verfahren angesehen. Der Prozess ist dadurch charakterisiert, dass innerhalb einer Hochvakuumkammer der in einem Tiegel befindliche Beschichtungsstoff bis zum Siedepunkt erwärmt wird. Die hierbei durch Vaporisation und/oder Sublimation entstehende Gasphase wandert, vom Strahlungsdruck der Wärmequelle getrieben, durch den Rezipienten, bis sie sich auf der Oberfläche des zumeist gegenüber dem Tiegel angebrachten Substrats niederschlägt [BAC05; BOB13]. Auf diese Weise können dünne Filme aus Metallen, Oxiden oder organochemischen Verbindungen hergestellt werden. Voraussetzung ist stets, dass sowohl Stoffe als auch das Substrat beim Erwärmen stabil bleiben bzw. ihre funktionalen Eigenschaften während des Abscheidungsprozesses nicht verlieren. Aus diesem Grund werden Verdampfungsverfahren selten für Metalloxide eingesetzt, da deren Vaporisationstemperaturen relativ hoch liegen und eine technische Umsetzung eines solchen Prozesses äußerst aufwändig sein kann. Die unterschiedlichen, zum Aufheizen des Beschichtungsmaterials eingesetzten Verfahren sind gleichzeitig Namensgeber für die jeweilige Prozess-Untergruppe. Die schematische Darstellung in Abb. 1 skizziert den inneren Aufbau von Rezipienten für das thermische Verdampfen (a) und Laser- bzw. Elektronenstrahlverdampfung (b). Neben den Tiegeln sind in beiden Kammern ein Substrathalter und ein Gaseinlass an der Oberseite zu erkennen. Die Abbildungen unterscheiden sich lediglich durch die Heizspirale in Abb. 1a und die seitliche Strahlenquelle in Abb. 1b [HOF04].

Im klassischen Verfahren kann die Verdampfungspfanne entweder durch eine elektrische Heizwendel oder durch einen Induktionserhitzer auf die nötige Betriebstemperatur gebracht werden. Hier besteht allerdings die Möglichkeit, dass als Nebeneffekt Teile des Trägertie-



gels selbst verdampft werden und somit zu Störungen oder Verunreinigungen in der Beschichtung führen. Um das zu vermeiden, kann das Material auch durch den Beschuss aus einer Elektronenkanone oder durch Laserpulse gezielt verdampft werden. Der Vorteil dieser Verfahren liegt in der gezielten Energieeinkopplung in das Beschichtungsmaterial, womit

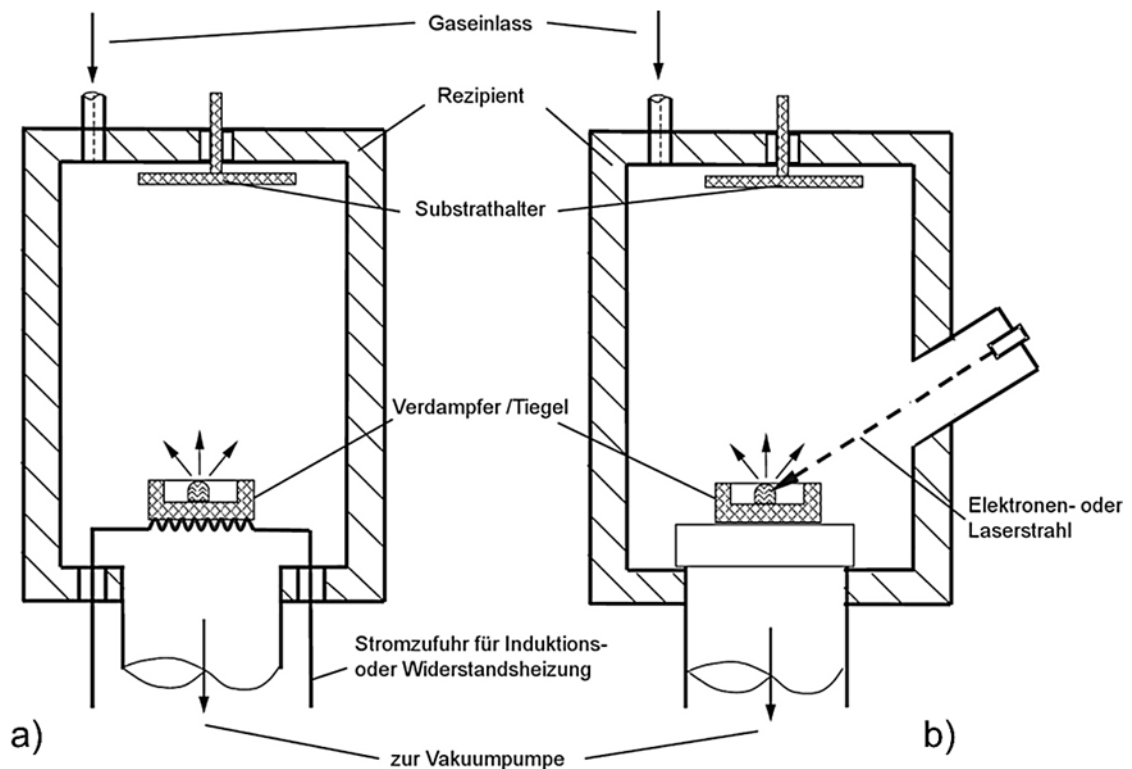


Abb. 1 Prinzipieller Aufbau von Vakuumbedampfungsanlagen a) Thermische Verdampfung; b) Laser- bzw. Elektronenstrahlverdampfung [HOF04].

ich sowohl Schichtstärke als auch Schichtwachstum direkter kontrollieren lassen. Durch die Auswahl bestimmter Ablationszonen im Tiegel ist es möglich, die räumliche Verteilung des Gasphasenstroms zu steuern und somit Einfluss die Homogenität der Beschichtung zu nehmen. Obgleich der Vorgang bei Drücken unterhalb des Gasdrucks der zu verdampfenden Materials stattfinden muss, kann zusätzlich kann über den Einlass an der Oberseite ein Prozessgas wie z.B. Sauerstoff eingebracht werden. Auf diese Weise lassen sich z.B. definierte Oxide als Dünnschicht abscheiden [HOF04; SRE06, NAL02].

## 2.1.2 Sputterverfahren

Eine andere Methode, Materialdämpfe zu erzeugen, besteht im Beschuss des Beschichtungsmaterials mit hochenergetischen Teilchen. Der zu verdampfende Stoff stellt in diesem Fall das Target dar, was gleichzeitig die Katode in einem elektrischen Hochspannungsfeld

bildet, als dessen positiv geladener Gegenpol (Anode) das Substrat dient. Durch kurzzeitige Flutung der Kammer mit reinem Argon wird eine elektrische Entladung initiiert, die zur Ionisation des Gases führt. Die geladenen Teilchen werden im E-Feld der Hochspannung zum Target hin beschleunigt, wo sie mit hoher Energie auftreffen und lokale Verdampfungseffekte auslösen. Der entstehende Materienebel kondensiert ebenso wie bei den Verdampfungsverfahren in dünnen Atomlagen auf dem Substrat. Beim Sputtern (auch *Kathodenzerstäubung* genannt) gibt es Varianten mit Gleichspannungsentladung (DC-S.) oder Hochfrequenzfeldern (sog. Radiofrequency-S.; RF-S.). Eine häufig angewendete Form stellt das Magnetronsputtern dar, wo eine elektromagnetische Hochfrequenz im cm-Wellenbereich für die Ionenbildung sorgt [MAT10, HAE87].

Als Vorzüge der Sputter-Technologie sind unter anderem die hohen Depositionsraten, die Möglichkeit von gleichzeitiger Beschichtung mit Stoffen stark unterschiedlicher Dampfdrücke und die Einsetzbarkeit des Verfahrens für Stoffe mit sehr hoher Verdampfungstemperatur zu nennen. Des Weiteren weisen gesputterte Beschichtungen eine sehr starke Anhaftung am Substrat sowie meist niedrige Rauigkeiten auf [GNE06; POW99]. Sputtern wird derzeit als das bedeutendste Verfahren für die Herstellung von ITO-Elektroden angesehen [MAT10].

### 2.1.3 Metallorganische Gasphasenepitaxie – MOCVD

Als Beispiel aus der Verfahrensgruppe der Chemischen Gasphasen-Abscheidung (CVD) soll hier kurz auf die Metallorganische Gasphasenepitaxie eingegangen werden, da es sich hierbei um ein äußerst exaktes Verfahren handelt, das häufig für die Herstellung von Halbleiterbauelementen mit metallischen Anteilen verwendet wird [PUC07].

Grundlage der Technologie bilden in flüchtigen organischen Chemikalien gelöste Metalle oder metallische Verbindungen, sog. *Präkursoren*. Diese flüssigen oder festen Verbindungen werden je nach Bedarf in einer Reaktorkammer über die zu beschichtende Oberfläche geleitet, wo wegen des starken Konzentrationsgradienten eine Anlagerung auf dem geheizten Substrat stattfindet. Die Abscheidung erfolgt dabei in so kleinen Dosen, dass die Struktur der zugrundeliegenden Fläche als Impf-Vorlage für das Wachstum einer äquivalent aufgebauten Deckschicht dient. Das Verfahrensprinzip wird in Abb. 2 umrissen. Neben den Präkursoren wird eine Reihe von Prozessgasen benötigt, die auf der linken Seite des Schemas zu sehen sind. Mit Hilfe der MOCVD können Schichten von der Dicke einzelner Atomlagen abgeschieden werden. Die Depositionsgeschwindigkeit beträgt rund  $1 \text{ \AA/s}$ .

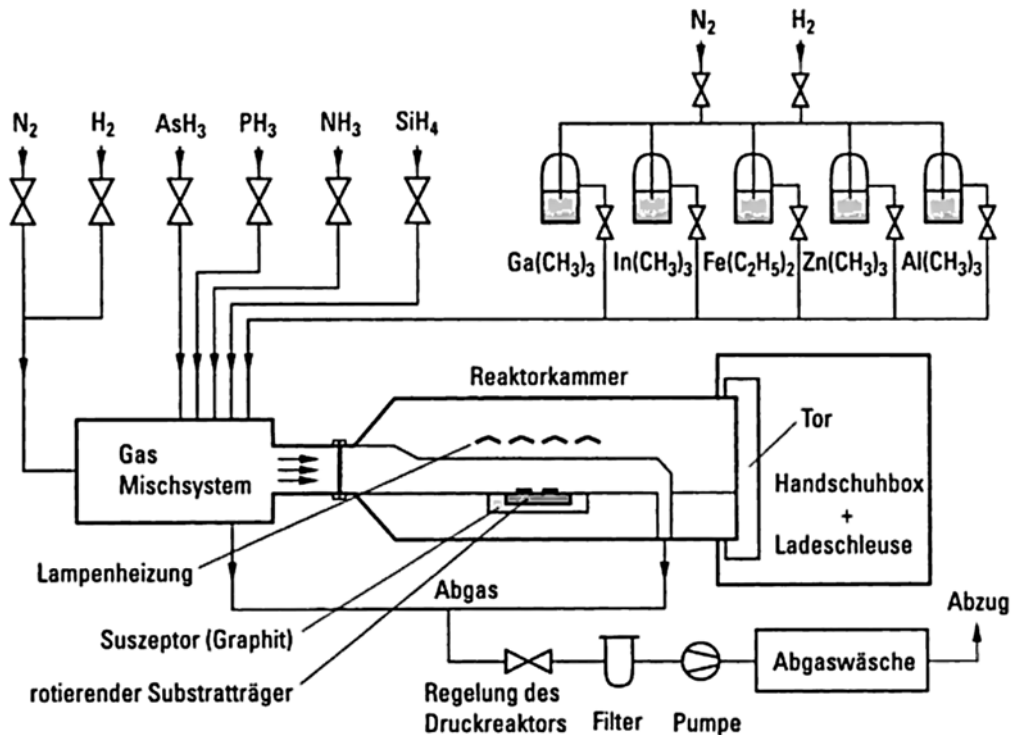


Abb. 2 Verfahrensprinzip einer Anlage zur Metallorganische Gasphasenepitaxie. Die in Organika gelösten Metalle (Präkursoren) werden im Mischsystem mit Prozessgasen vermengt und als homogener Dampf in die Reaktorkammer eingeleitet. Beim Überstreichen des geheizten Substrats bleiben die gelösten Metalle auf dessen Oberfläche zurück, während die flüchtigen chemischen Trägerstoffe der Abgaswäsche zugeführt werden [BER05].

Der Vorgang findet im Grobvakuum statt und bedarf daher nicht der aufwändigen Hochvakuumtechnik, für PVD-Methoden vonnöten ist [PUC07].

## 2.2 SCHICHTWACHSTUM VON METALLFILMEN IN PVD-VERFAHREN

Zur Herstellung nanoskaliger Reinstmetallfilme existieren verschieden physikalische Verfahren (PVD), die unter Kapitel 3 genauer betrachtet werden sollen. Dieser Abschnitt widmet sich den Grundlagen des Schichtwachstums durch thermische Bedampfung im Hochvakuum.

Eigenschaften wie Oberflächenqualität, Leitfähigkeit und mechanische Stabilität hängen im Wesentlichen von der Art des verwendeten Substrats und dem verwendeten Beschichtungsverfahren ab [GNE06; SRE06].

Bei der Bedampfungstechnik beginnt das Schichtwachstum in kleinen, gleichmäßig über die Substratfläche verteilten Inseln, deren Durchmesser wenige Nanometer beträgt. In der Literatur wird diese Anfangsphase der Schichtbildung als diskontinuierlicher Dünnsfilm bezeichnet [SES12; MÜN04]. Mit dem Anwachsen der Filmstärke verändert sich die anfangs runde Form der Inselbezirke hin zu länglichen Clustern, die schließlich immer dichter zusammenwachsen, bis sich eine kontinuierliche metallische Fläche ausgebildet hat.

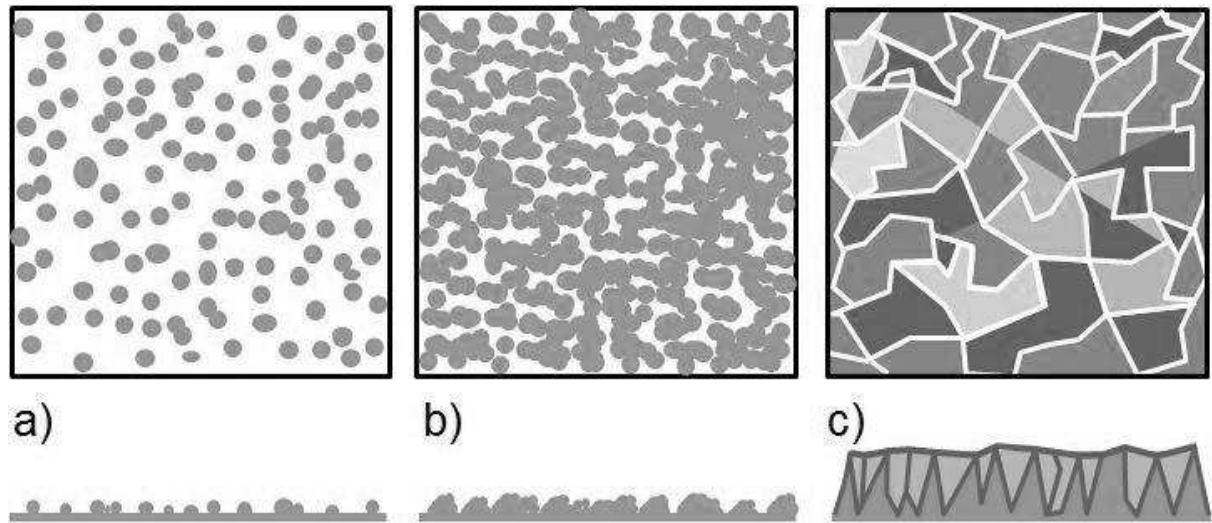


Abb. 3 Stufen des Schichtwachstums während eines PVD-Prozesses: a) Inselbildung zum Beginn des Abscheidungsprozesses (diskontinuierliche Schicht); b) Anwachsen der nanoskaligen Körner in Fläche und Höhe (teilkontinuierliche Schicht); c) Ausbildung unterschiedlich gerichteteter Kristallite mit aneinanderstoßenden Grenzbereichen (kontinuierliche Schicht).

Liegt ein amorphes Substrat, wie z.B. Silikatglas zugrunde, gilt der Grundsatz, dass die Korngröße der Einzelcluster, die in ihrer Gesamtheit den Metallfilm bilden, näherungsweise der Schichtstärke entspricht [NEU62; ELS98; PRI07]. Bei welcher Schichtdicke die Perkolationschwelle liegt, hängt unter anderem vom Partialdruck des Metaldampfes in der Kammer, von der Art der Verdampfungsquelle sowie von der Temperatur und Oberflächenbeschaffenheit des Substrats ab. Letztgenannte hat nach Elshabini et al. auch einen starken Einfluss auf die Haftung der Dünnschicht [ELS98].

## 2.3 ELEKTRISCHE EIGENSCHAFTEN VON DÜNNSCHICHT-ELEKTRODEN

### 2.3.1 Mechanismen der elektrischen Leitung in Festkörpern

Unter der Voraussetzung eines linearen Zusammenhangs zwischen Strom und Spannung gilt das Ohm'sche Gesetz:

$$U = R \cdot I = \frac{L \cdot \rho}{A} \cdot I \quad (1)$$

Dabei stellt der Widerstand  $R$  den Proportionalitätsfaktor für die Abhängigkeit des Stromes  $I$  von der Spannung  $U$  dar. Wie auf der rechten Seite der Gleichung zu sehen ist, wird die Größe von  $R$  durch den spezifischen Widerstand  $\rho$  in Produkt mit dem Quotienten aus Leiterlänge  $L$  und Leiterquerschnittsfläche  $A$  bestimmt. Diese materialgebundene Kenngröße kann nach dem Drude-Modell folgendermaßen geschrieben werden [ASH07]:

$$\rho^{-1} = \sigma = \frac{ne^2\tau}{m} \quad (2)$$

Es bezeichnet  $n$  die Konzentration freier Ladungsträger,  $e$  die Elementarladung,  $m$  steht für die Ladungsträgermasse und  $\tau$  für die mittlere freie Weglänge eines Ladungsträgers. Der Kehrwert des spezifischen Widerstandes ist der spezifische Leitwert  $\sigma$ . Die elektrische Leitfähigkeit von Stoffen hängt demzufolge von der Dichte freier Ladungsträger und deren Mobilität ab. Letztere wird vorrangig beeinflusst durch den strukturellen Aufbau des Leitermaterials, die Anzahl von Streuzentren pro Volumeneinheit sowie deren Charakteristik und Ursprung (Gitterfehler, Fremdatome etc.). Neben materiegebundenen Eigenschaften spielt die Temperatur des Leiterwerkstoffs eine erhebliche Rolle. Während Metalle aufgrund ihres Leitungsmechanismus durch freies Elektronengas im Drude-Modell einen positiven Temperaturkoeffizienten aufweisen, ist diese Einflussgröße für Halbleitermaterialien wegen der zu überwindenden Bandlücke durchweg negativ. Die erhöhten Gitterschwingungen bei steigender Temperatur führen in Metallen zu einer Abnahme der Elektronenmobilität und somit zum Anstieg des Widerstandes. Für Halbleiter ist ein gegensätzliches Verhalten zu beobachten. Dieser Zusammenhang kann in allgemeiner Form folgendermaßen beschrieben werden:

$$\rho = f(T) \cdot e^{\left(\frac{\Delta E}{k_B T}\right)^\beta} \quad (3)$$

Die Funktion  $f(T)$  beschreibt die temperaturabhängige Mobilität der Ladungsträger,  $k_B$  ist die Boltzmann-Konstante und  $\beta$  eine vom Leitungsmechanismus abhängige Konstante, deren

Wert in Abhängigkeit von der Art des Halbleiters zwischen  $0,25 \leq \beta \leq 1$  liegt. Die Differenz  $\Delta E$  gibt die Energie an, mit der die Elektronen angeregt werden müssen, um als freie Ladungsträger fungieren zu können. [GRO09, SCH03].

### 2.3.2 Elektrische Charakteristika von Indiumzinnoxid-Schichten

Der Werkstoff Indiumzinnoxid wird durch eine 5-10 %ige Dotierung von  $\text{In}_2\text{O}_3$  mit  $\text{Sn}^{(4+)}$  Ionen gewonnen. Durch die Dotierung wird ein kontinuierliches Störstellen-Energieniveau etabliert, welches ab einer Zugabe von rund 5 % Zinnanteil die  $\sim 3$  eV messende Lücke zwischen Valenz- und Leitungsband überdeckt. Dotierungen oberhalb von 10 % führen zu Leitfähigkeitsverlusten bzw. zu starken Verzerrungen des bixbyitartigen Kristallgitters [WAG10, GUR08].

Der Flächenwiderstand von transparenten ITO-Schichten hängt jedoch nicht nur von Dotierungsgrad und Schichtstärke, sondern auch maßgeblich vom verwendeten Herstellungsverfahren ab. Der Grund dafür ist, dass jedes Abscheidungsverfahren die Ausbildung von Kristallstruktur und Störstellen bzw. interstitiellen Streuzentren unterschiedlicher Weise beeinflusst. So werden die größten Leitfähigkeiten mittels laser- und elektronenstrahlgestützter PVD-Verfahren erzielt. Die berichteten Werte liegen zwischen  $14\text{--}22 \text{ k}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  [AGU03, GRO09, SUZ88, YOS99]. Da sich beide Methoden jedoch als technisch aufwändig darstellen, handelt es sich bei diesen Angaben zur elektrischen Leitfähigkeit um derzeit erreichbare Laborergebnisse. Die mit nasschemischen Verfahren erreichbaren Leitfähigkeiten bewegen sich im Bereich zwischen  $350\text{--}870 \text{ }\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ . Für die industrielle Massenfertigung kommen fast ausschließlich Sputterverfahren zum Einsatz. Hierbei werden regulär Leitfähigkeiten zwischen  $4\text{--}6 \text{ k}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  erzielt [AGU03, YOS99]. Die minimal erreichbare Schichtwiderstand gesputterter ITO Schichten stellt sich stationär ab einer Schichtdicke von rund 200 nm ein und hat einen Wert von  $3,6 \text{ }\Omega/\text{sq}$ . [BEN09]

### 2.3.3 Elektrische Charakteristika dünner Metallschichten

Zur Beschreibung des elektrischen Widerstands dünner leitfähiger Schichten existieren mehrere Theorien. Diese Betrachtung konzentriert sich auf die Modelle von Fuchs-Sondheimer und Mayadas-Shatzkes [SON52; MAY70; FUC38], da sie sich explizit nanoskalierten metallischen Dünnschichten widmen. Dabei wird zusätzlich zum makroskopischen ohmschen Widerstand die Tatsache berücksichtigt, dass Elektronen eine begrenzte mittlere freie Weglänge in Metallen besitzen, die durchschnittlich 10 nm beträgt. Stößt ein Elektron inner-

halb des Leiters an Grenzschichten (Oberfläche, Korngrenzen), so wird es Teil eines Streuprozesses, in dessen Verlauf sich sein Impulsvektor ändert. Je größer die Dichte an Grenzflächen, desto höher wächst folglich der elektrische Widerstand. Dieser Zusammenhang wird für die Stöße an Oberflächenphononen durch die sog. Fuchs-Sondheimer-Gleichung (5) beschrieben [SON52]:

$$\frac{\rho}{\rho_0} = 1 - \frac{3}{2} \cdot \frac{(1-p)}{\kappa} \cdot \int_1^\infty \left( \frac{1}{t^3} - \frac{1}{t^5} \right) \cdot \frac{1 - e^{-\kappa t}}{1 - p e^{-\kappa t}} dt \quad (4)$$

Darin steht  $p$  für den spezifischen Widerstand,  $\kappa$  beschreibt das Verhältnis  $\delta/l_0$  aus Schichtdicke  $\delta$  und mittlerer freier Weglänge  $l_0$ . Bei der Integrationsvariable  $t$  handelt es sich um den reziproken Wert des Streuwinkels  $\theta$ , dessen Lage im Theoriemodell durch Abb. 19 illustriert wird. Die Größe  $p$  kann Werte zwischen  $0 < p < 1$  annehmen und beschreibt den Anteil der elastischen (Rück-)Streuung.

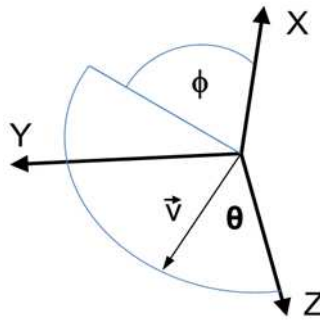


Abb. 4 Das für die Modelle von Fuchs-Sondheimer und Mayadas Shatzkes verwendete Koordinatensystem. Der Vektor  $\underline{v}$  bezeichnet die Driftgeschwindigkeit der Elektronen im Gitter. Die Oberfläche der Dünnschicht liegt parallel zur xy-Ebene.

Um die Streuung der Elektronen an Korngrenzen mit in die Berechnung einfließen lassen zu können, entwickelten A. F. Mayadas und F. Shatzkes das Modell von Fuchs und Sondheimer weiter (5). Ihr Ergebnis, das sie im Jahr 1970 in einem wissenschaftlichen Artikel veröffentlichten, wird durch Formel (6) wiedergegeben [MAY70]:

$$\rho_f = \left[ \frac{1}{\rho_g} - \frac{6}{\pi} \cdot \frac{(1-p)}{\kappa \rho_0} \int_0^{\pi/2} d\phi \cdot \int_1^\infty \frac{\cos^2 \phi}{\Gamma^2(t, \phi)} \cdot \left( \frac{1}{t^3} - \frac{1}{t^5} \right) \cdot \frac{1 - e^{[-\kappa \cdot H(t\phi)]}}{1 - p e^{[-\kappa \cdot H(t\phi)]}} dt \right]^{-1} \quad (5)$$

Die Erweiterung der Arbeiten von Fuchs und Sondheimer ist leicht zu erkennen. Neben der Einbeziehung des Winkels  $\phi$  sind noch der spezifische Widerstand der polykristallinen Dünnschicht ( $\rho_g$ ) sowie der Reflexionsterm  $\Gamma$  hinzugekommen:

$$\Gamma = 1 + \frac{\Psi}{\cos\phi \left(1 - \frac{1}{t^2}\right)^{\frac{1}{2}}} \quad (6)$$

Dabei stellt  $\Psi$  die schichtdickenabhängige Rate der Korngrenzenreflexionen dar und berechnet mit:

$$\Psi = \frac{\delta}{l_0} \left( \frac{\Re}{1 - \Re} \right) \quad (7)$$

$\Re$  steht für den Reflexionskoeffizienten, der die Wahrscheinlichkeit von elastischer Elektronenstreuung an Korngrenzen angibt. Zu Ermittlung von  $\kappa$  wird nun als mittlere freie Weglänge die durchschnittliche Korngröße angenommen. In Abb. 5 ist beispielhaft der Flächenwiderstand nach (6) dargestellt, wobei eine Anpassung der Korngröße an die jeweilige Schichtdicke zugrunde gelegt wird.

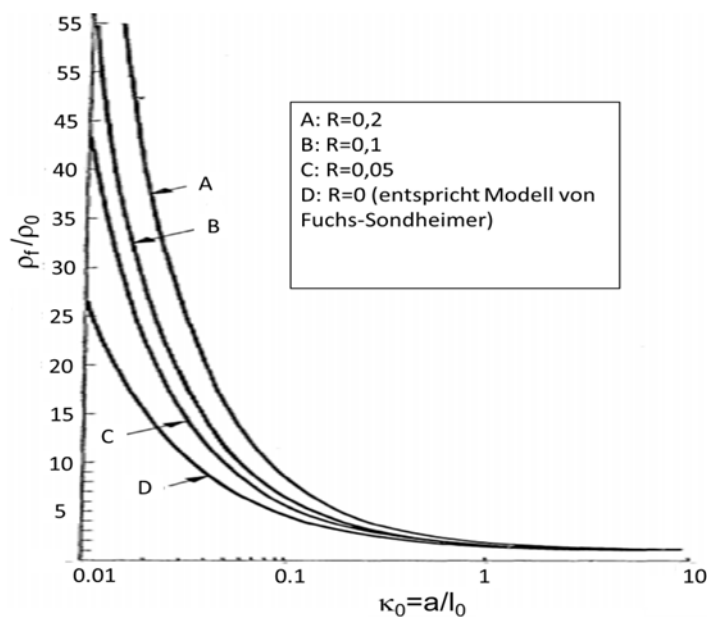


Abb. 5 Berechnung des spezifischen Schichtwiderstandes in Abhängigkeit von der Schichtdicke nach Mayadas-Shatzkes (8). Hier liegt die Annahme zugrunde, dass die Korngröße stets dem Wert der Schichtdicke entspricht. Die beiden Variablen  $\rho_f$  bzw.  $\rho_0$  geben den spezifischen bzw. den Bulkwiderstand des Materials an. Der Parameter  $R$  steht für den Grad der elastischen Reflexion von Elektronen an Korngrenzen [MAY70].

Der Parameter  $R$  gibt den Prozentsatz von elastisch am Gitter gestreuten Elektronen an. Anhand des Diagramms lässt sich ein starker Widerstandsanstieg für sehr dünne Schichten ablesen. Je größer die Anzahl von Korngrenzen, desto größer wird auch die Wahrscheinlichkeit elastischer Streuung von Elektronen und der Flächenwiderstand steigt. Diese Tendenz



steht mit dem Betrag des Stoßparameters  $R$  in Einklang. Für die Kurve mit der geringsten Steigung gilt die Annahme  $R=0$ , womit die Berechnung dem Modell von Fuchs und Sondheimer entspricht.

## 2.4 OPTISCHE EIGENSCHAFTEN DÜNNER SCHICHTEN

### 2.4.1 Wechselwirkung von Licht mit Materie

Die Ausbreitung einer ebenen elektromagnetischen Welle in  $z$ -Richtung kann mathematisch in folgender Schreibweise dargestellt werden:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i(kz - \omega t)} \quad (8)$$

Dabei steht  $E$  für den Vektor des elektromagnetischen Feldes,  $k$  ist die Kreiswellenzahl und die sich aus komplexem Brechungsindex  $n=n'+in''$  und Kreisfrequenz  $\omega$  zusammensetzt:

$$k = \frac{\omega}{c}(n' + in'') \quad (9)$$

Die Intensität dieser Welle ist gegeben durch die Beziehung

$$I = \frac{1}{2} c \epsilon_0 |E|^2 \quad (10)$$

Der Parameter  $\epsilon_0$  steht für die Dielektrizitätskonstante. Damit kann (9) umgeschrieben werden zu:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{-n'' \frac{\omega}{c} z} \cdot e^{i(n' \frac{\omega}{c} z - \omega t)} \quad (11)$$

Unter Berücksichtigung der Proportionalitätsbeziehung aus (11) wird

$$I = I_0 \cdot e^{-a\delta} \quad (12)$$

Der Exponent  $a$  ist als Absorptionskoeffizient bekannt und ergibt sich aus der Rechnung unter Verwendung des Imaginärteils  $n''$  des komplexen Brechungsindex zu:

$$a = 2 n'' \frac{\omega}{c} \quad (13)$$

Elektromagnetische Wellen werden folglich beim Durchqueren von Materie gemäß (13) abgeschwächt. Dabei ist der Koeffizient  $\alpha$  eine wellenlängenabhängige, materialspezifische Kenngröße. Neben der von der Eindringtiefe abhängigen Abschwächung kann die Lichtwelle auch an Grenzschichten reflektiert werden. Im Gegensatz zum absorbierenden Verhalten wird die Reflexion jedoch nicht allein vom Werkstoff, sondern in hohem Maße auch von dessen Oberflächenbeschaffenheit beeinflusst. Formel (15) fasst die Einflussgrößen der Licht-Materie-Wechselwirkung zusammen:

$$T+A+P=1 \quad (14)$$

Es steht hierbei T für die optische Durchlässigkeit bzw. Transmission, A für Absorption und P für Reflexion.

## 2.4.2 Lichtmanipulation durch periodische Strukturen

Photoaktive Schichten in organischen Halbleitern besitzen in der Regel sehr geringe Dicken. Dieser Umstand zeichnet dafür verantwortlich, dass einfallendem Licht eine verhältnismäßig kleine Wahrscheinlichkeit zur Wechselwirkung gegeben ist. Bei einigen Zellentypen wird diese Eigenschaft als positiv betrachtet, da sich hierdurch Module zur Stromerzeugung herstellen lassen, deren teilweise Transparenz ihren Einsatz z.B. als Funktionselemente in moderner, energieeffizienter Architektur erlaubt. Durch die Verwendung bestimmter Materialkombinationen ist es sogar möglich, verschiedenartige Farbeffekte zu erzielen. Die Effizienz derartiger Solarzellen liegt zwischen 2–8 % [CHA14; BRA99; CHO13]. Um organische Photovoltaik als Alternative zu den bereits etablierten, auf Silizium basierenden Modulen am Markt bestehen zu lassen, ist eine Steigerung des Wirkungsgrades unerlässlich. Ein wichtiger Ansatz hierzu ist die Erhöhung der Lichtausnutzung. Ziel dieser Strategie ist es, eine stärkere Wechselwirkung des Lichts mit der photoaktiven Dünnschicht zu erreichen. Dazu muss vor allem die Wegstrecke der Photonen durch die Absorberschicht verlängert werden, denn diese Maßnahme führt zu einer höheren Wechselwirkungswahrscheinlichkeit zwischen elektromagnetischer Welle und Halbleiter [DES12; YUN15].

Eine effektive Variante zur Manipulation des optischen Pfads besteht in der Nutzung diffraktiver Gitter. Diese periodisch strukturierten Elemente sind in der Lage, eintreffende Lichtwellen in Abhängigkeit von Gitterperiode, Oberflächen- und Querschnittsgeometrie sowie Wellenlänge in eine oder mehrere Ordnungen zu beugen [KHA12; SAR05]. In Abb. 6 wird anhand eines einfachen Liniengitters erklärt, wie sich Lichtstrahlung einer festen Wellenlänge

bei Durchquerung einer regelmäßig strukturierten Oberfläche verhält. Es ist zu sehen, dass die Beugungsordnungen mit wachsender Periode zunehmen (Abb. 6b, c). Umgekehrt kann eine Zunahme des Beugungswinkels  $\beta$  mit sinkender Linienanzahl pro Längeneinheit beobachtet werden (b). Bei Verwendung extrem kleiner Perioden ( $\Lambda \ll \lambda$ ) wirkt das Gitter wie eine glatte Oberfläche, die passierende Strahlung lediglich durch Reflexion und Absorption abschwächt (a) [KAL06; PAU03].

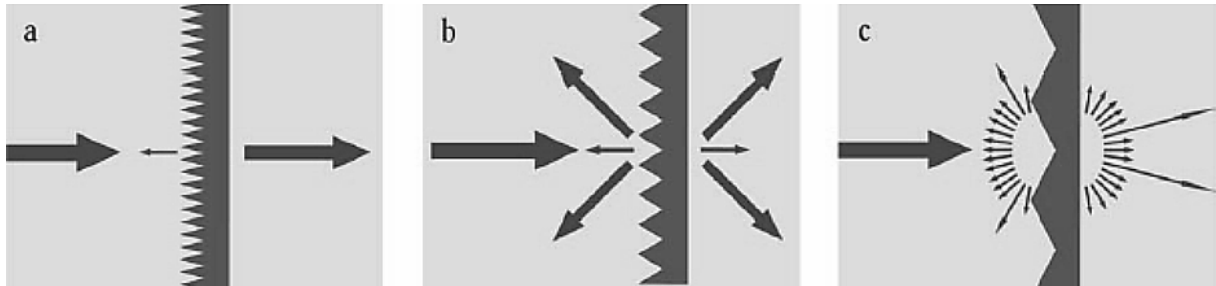


Abb. 6 Schematische Darstellung der Funktionsweise eines einfachen Beugungsgitters Beugungs- und Reflexionsverhalten an unterschiedlichen Gitterperioden  $\Lambda$  [KAL06].

Die Gleichung zur Berechnung des Beugungswinkels  $\beta$  lautet:

$$\beta = \arcsin(m \cdot \lambda \cdot \Lambda) \quad (15)$$

Dabei steht  $m$  für die Beugungsordnung,  $\lambda$  für die Wellenlänge und  $\Lambda$  für die Strukturperiode des optischen Gitters. Eingedenk dieser Betrachtungen kann der Schluss gezogen werden, dass zur Realisation des größtmöglichen Beugungseffekts eine Gitterperiode in der Größenordnung des zu beugenden Wellenlängenbereichs angestrebt werden sollte. Als ein wellenlängenunabhängiges Maß für die Beugungseffizienz optischer Gitter wird der Terminus *Haze* ( $H$ ) gebraucht. Es handelt sich dabei um den Quotienten aus diffuser Transmission  $T_{diff}$  und totaler Transmission  $T_{tot}$ :

$$H = \frac{T_{diff}}{T_{tot}} \quad (16)$$

Je höher der Wert des Haze, desto mehr Licht geht folglich in Beugungsordnungen  $>0$  über. Die Beugungseffizienz optischer Gitter ist abhängig von mehreren Größen und Eigenschaften. Das Aspektverhältnis  $\Psi$  wird definiert als Relation zwischen Strukturtiefe  $d$  und Strukturperiode  $\Lambda$ :

$$\Psi = \frac{d}{\Lambda} \quad (17)$$

Der Haze kann damit als ein verlässliches Maß zur Beurteilung der Qualität der erzeugten Mikrostrukturen genutzt werden. Sein Einfluss wird zusätzlich von den Eigenschaften des Gittermaterials bestimmt. So sind z.B. für optische Gitter aus Glas größere Aspektverhältnisse nötig, um die gleiche Beugungseffizienz zu erreichen wie mit strukturierten Oberflächen aus Metall. Der Grund hierfür liegt in der Wirkung von Oberflächenplasmonen auf die elektrische Feldkomponente  $T_E$  der Lichtstrahlung. In Abhängigkeit von der geometrischen Beschaffenheit des Gitters und des Polarisationszustands der einfallenden elektromagnetischen Welle sind Oberflächenplasmonen in der Lage, den Beugungseffekt um ein Vielfaches zu verstärken [PAU03; POP12]. So benötigen periodisch linienstrukturierte metallische Dünnschichten (bei einem Einfallswinkel von  $\alpha=0^\circ$ ) lediglich Aspektverhältnisse zwischen 0,05 und 0,15, um einen Haze  $> 0,8$  zu erzeugen. Eine identische Strukturgeometrie aus Silikatglas würde erst ab  $\Psi \geq 0,3$  vergleichbare Ergebnisse erzielen [PAU03; LYU87]. Darüber hinaus haben aber auch die Strukturqualität sowie die materialspezifischen Koeffizienten von Absorption und Reflexion einen entscheidenden Einfluss auf die Güte des Beugungsgitters [RUF12; LOE77]. Um die Energieausbeute der Zelle weiter zu erhöhen, empfiehlt sich eine Nutzung des Wellenleitereffekts. Den Grundgedanken hierbei bildet die Herbeiführung einer internen Totalreflexion. Dafür sind fundamentale Kenntnisse bezüglich der Lichtbrechung an Grenzflächen vonnöten. Formel (4) beschreibt das Snell'sche Brechungsgesetz:

$$\frac{\sin \alpha_1}{\sin \alpha_2} = \frac{n'_2}{n'_1} \quad (18)$$

Dabei bedeuten  $\alpha_{1,2}$  die zwischen Senklot und Strahl gemessenen Winkel. Die Formelzeichen  $n_{1,2}$  geben die Brechungsindizes in den jeweils benachbarten Medien an. In Abb. 7 wird beispielhaft ein Strahlverlauf durch drei Schichten mit verschiedenen Brechungsindizes dargestellt. Überschreitet der primäre Einfallswinkel  $\theta_0$  einen bestimmten, durch die Brechungseigenschaften der darunter liegenden Schicht festgelegten Wert, kommt es in dieser angrenzenden Schicht zu einer Totalreflexion (b). Gesetzt den Fall, es handelte sich dabei um die photoaktive Absorberschicht, so würde das Licht so lange zwischen ihrer oberen und unteren Grenzfläche pendeln, bis es vollständig vom Halbleitermaterial absorbiert worden ist oder aber zuvor den Rand der Solarzelle erreicht hat [TAN14]. Formal gesehen wird die organische Funktionsschicht zum ebenen Wellenleiter für das senkrecht einfallende Licht. Um diesen wünschenswerten Effekt auf Dünnschichtmodule zu übertragen, muss der transparente Frontkontakt in entsprechender Weise mit einer Beugungsstruktur versehen werden. Dabei sind sowohl die Schichtdicken als auch die spezifischen Brechungsindizes der ver-

wendeten Materialien zu beachten [XIA14]. Damit der Wellenleitermechanismus für ein möglichst breites Spektrum funktionieren kann, ist es denkbar, hierarchische Strukturen mit unterschiedlich großen überlagerten Periodizitäten einzusetzen [NAR13]. Eine vergleichsweise einfache Lösung würde die Anpassung der Gitterstruktur an den Wellenlängenbereich mit der höchsten Wandlungseffizienz darstellen.

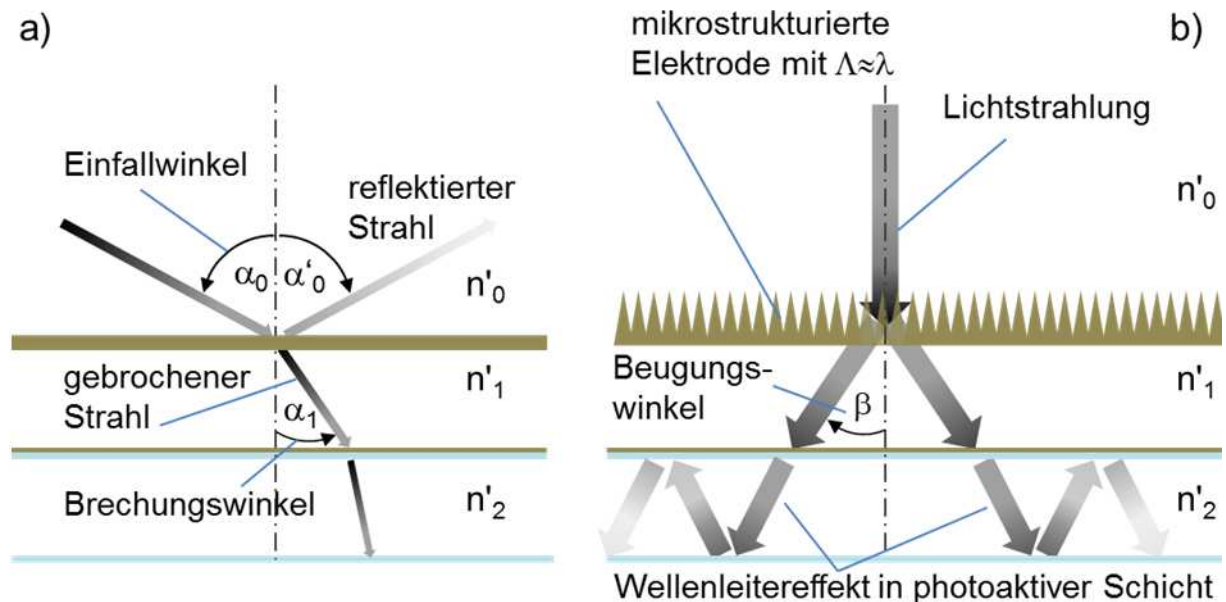


Abb. 7 Lichtbrechung an Schichten mit unterschiedlichen Brechungsindizes ( $n'_2 > n'_1 > n'_0$ ) (a). Beschreibung der Funktionsweise einer Wellenleiterschicht in organischer Solarzelle (b): Das einfallende Licht wird durch eine angepasste Mikrostruktur der Elektrodenoberfläche um den Winkel  $\beta$  gebeugt. Beim Passieren der nachfolgenden Funktionsschichten stellt sich durch deren unterschiedliche Brechungsindizes fortlaufende Totalreflexion in der untersten photoaktiven Lage ein. Das Licht wird so lange zwischen den Grenzflächen hin und hergeworfen, bis es vollkommen absorbiert worden ist oder den Zellenrand erreicht hat.

### 2.4.3 Optische Eigenschaften transparenter ITO-Schichten

Dünne Schichten von Indiumzinnoxid weisen, wie in Abschnitt 2.3.2 beschrieben, nicht nur relativ hohe elektrische Leitfähigkeit, sondern auch eine große Durchlässigkeit für elektromagnetische Strahlung im visuellen und nahen Infraroten Spektrum auf. Die optischen Eigenschaften sind in Abb. 8 in Abhängigkeit von der Wellenlänge aufgetragen. Zu erkennen ist ein Maximum der Transmission (T) bei rund 500 nm mit einem sich anschließenden Plateau von annähernd 85–90 % Transparenz. Ab  $\lambda = 1000$  nm fällt die Transmission der Schicht parabelastartig ab. Sowohl Reflexion (R) als auch Absorption bewegen sich innerhalb des Bereichs zwischen 500–1000 nm Wellenlänge bei 5–15%, nehmen mit dem Absinken der

optischen Durchlässigkeit jedoch zu. Während die Absorption bis auf 20 % ansteigt, erreicht das Reflexionsvermögen ein Randmaximum von 68 %. Unterhalb von 350 nm ist eine steile Anstiegsflanke in der Absorptionskurve zu verzeichnen, die rund 85 % erreicht. Im gleichen Bereich fällt die Transparenz auf null. Der Werkstoff ITO ist demnach für UV-Strahlung undurchlässig.

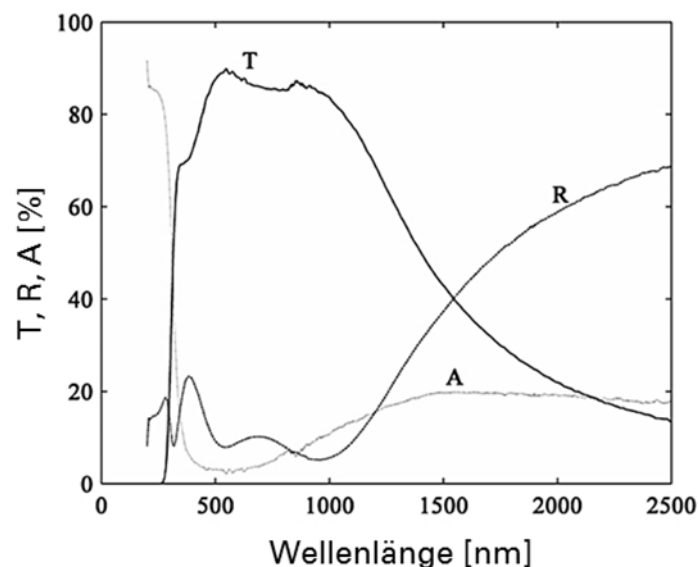


Abb. 8 Transmissionspektrum einer magnetrongesputterten transparenten ITO-Schicht. Die optische Durchlässigkeit (T) des Films liegt im für Menschen sichtbaren Bereich bei rund 90 %. Reflexionsvermögen (R) und Absorption (A) steigen oberhalb von rund 900 nm deutlich an [ASK14].

Der wellenlängenabhängige Brechungsindex von ITO im visuellen Bereich liegt, in Abhängigkeit von Mikrokristallisation und Dotierungsanteil, zwischen 1,5–2,0 [POL15].

#### 2.4.4 Optische Eigenschaften metallischer Dünnschichten

Im Gegensatz zu ITO weisen Metalle deutliche Unterschiede bezüglich des Brechungsindex auf. Die Indizes selbst im unterliegen großen Spreizungen innerhalb des Wellenlängenspektrums. So hat beispielsweise Silber im visuellen Spektralabschnitt einen Brechungsindex zwischen 0,14–0,21. Im Infrarotbereich steigt dieser Wert rapide an und liegt für  $\lambda=12,4 \mu\text{m}$  bei 17,5. Zudem weisen Metalle im betrachteten Teilbereich des elektromagnetischen Spektrums bis hin in den fernen Infrarotbereich durchweg höhere Reflexionskoeffizienten auf. Aus diesem Grund werden metallische Beschichtungen für Spiegel, als technische Hitzeschilde oder als Antireflexschichten auf optischen Bauelementen eingesetzt. Durch Kombination von dünnen Metall- und durchlässigen Dielektrikaschichten können sogenannte dichroitische Spiegel hergestellt werden, die als selektive Filterelemente eine festgelegte Lichtfarbe pas-

sieren lassen. Andererseits erlauben sie die Reflexion sehr großer Strahlungsenergiedichten, weshalb sie häufig in der Hochleistungslasertechnik Anwendung finden [PAU03].

Die optische Transmissionsfähigkeit beschränkt sich für dünne Metallfilme auf Schichtstärken kleiner als 40 nm, da oberhalb dieser Materialdicke die Durchlässigkeit niedriger als 1 % liegt und die reine Metallschicht als undurchlässiger Spiegel betrachtet werden kann [GHO13, SCH03].

## 2.5 GRUNDLAGEN LASERGESTÜTZTER BEARBEITUNGSMETHODEN

### 2.5.1 Materialablation durch gepulste Laserstrahlung

Laserstrahlung erfährt beim Durchqueren von Materie verschiedenartige Wechselwirkungsprozesse, deren Einflussanteil im Wesentlichen von der Art des Stoffes, der Wellenlänge der Strahlung sowie – im Falle einer gepulsten Laserquelle – der Pulslänge bestimmt wird. Unabhängig vom Typ des Lasers erfolgt im ersten Schritt der Laser-Materie-Wechselwirkung eine Deposition von Strahlungsenergie im Elektronensystem der exponierten Werkstoffoberfläche. Durch seine geringe Wärmekapazität besitzt das Elektronengas eine Mobilität und ist somit durch Absorption energiereicher elektromagnetischer Wellen leicht stimulierbar [CHI96]. Atome und Ionen besitzen eine zu hohe Trägheit, um auf schnell fluktuierende Schwingungen elektromagnetischer Wellen zu reagieren bzw. diese zu absorbieren. Die Energieübertragung auf atomares Verbundniveau (also Metallgitter, Molekülverbund o.ä.) erfolgt daher nicht direkt durch den Laserpuls, sondern durch dieses aufgeheizte Elektronengas [MIL91, STA14].

Die Ursache für die Verschiedenheiten in der Wirkung unterschiedlich langer Laserpulse liegt im Verhältnis der Länge von Elektronen-Phonon-Relaxationszeit  $t_{\text{EPR}}$  zur Zeitdauer von interionischen Energietransfers begründet. Während die massereichen Ionen pro Stoß relativ große Energiebeträge untereinander austauschen können, benötigt die Übertragung der gleichen Energie von leichten Elektronen auf schwere Atomrümpfe eine sehr viel größere Anzahl an Stößen. Dabei ist  $t_{\text{EPR}}$  eine materialabhängige Größe und liegt bspw. für Kupfer bei  $t_{\text{EPR}} \approx 5$  ps [PHI00; RUF04]. Ist der Laserpuls deutlich kürzer als die Zeit, welche zum Energietransfer aus dem angeregten Elektron-Phonon-Kopplungszustand in das Gitter benötigt wird, erfolgt ein direkter Übergang vom festen in den gasförmigen Zustand. In diesem Zusam-

menhang wird von einem Zwei-Temperaturen-Modell gesprochen, da für Elektronensystem und Kristallgitter wegen der oben erwähnten stark unterschiedlichen Relaxations- und Übertragzeiten jeweils unabhängige Wärmeleitungsgleichungen formuliert werden müssen. Durch die hohen Phasenumwandlungsgeschwindigkeiten und die kurze Pulsdauer bleiben Wärmeleiteffekte und damit auch latente Bildung von Schmelze fast völlig aus. Die Ablationszonen werden folglich durch glatte und scharf begrenzte Randzonen charakterisiert. Derartige Phänomene sind allerdings erst unterhalb von  $t_p=100$  fs zu beobachten [CHI96; RUF04; MIL98].

Laserpulse im Bereich von Pikosekunden haben eine deutlich längere Dauer als die Relaxationszeit, aber sie sind kürzer als der zum Einstellen eines thermischen Gleichgewichts zwischen Gitter und Elektronengas benötigte Zeitraum. Damit fließt ein Teil der Pulsenergie bereits in den Gitterverband ein, und es kommt zu Wärmeleitvorgängen sowie zur beginnenden Bildung von Schmelzen. Die Ablation erfolgt nicht mehr ausschließlich durch Sublimation, wie im fs-Regime. Dadurch wird auch die unmittelbare Umgebung der Abtragszone thermisch beeinflusst. In Abhängigkeit vom verwendeten Material entstehen auf diese Weise Ablationskrater definierter Ausprägung ( $t_{\text{ep}} < t_p$ ) oder aber Ablationszonen mit deutlichen Schmelzrückständen und thermischen Diffusionszonen im unmittelbaren Abtragsgebiet ( $t_{\text{ep}} \leq t_p$ ) [RUF04; STA14].

Bei Nanosekunden-Pulsen prägt sich dieser Effekt noch stärker aus. Die Gittertemperatur kommt während der Pulsabsorptionsphase in thermisches Gleichgewicht mit dem Elektronensystem, so dass weiträumige Wärmeleitungseffekte wirksam werden können. Der Materialabtrag erfolgt nun zuerst durch ein Zusammenspiel von Aufschmelzung und Verflüssigung, wobei Konvektionsvorgänge zum Tragen kommen, in deren Folge sich das Schmelzbad wellenartig zum Rand der Ablationszone hin verlagert und dort als Kraterrand (häufig auch als (auch Korona bezeichnet), erstarrt. Bei entsprechend hoher Fluenz kommt es zur Vaporisation des Materials, wobei der verdampfende Anteil durch den damit verbundenen außerordentlich hohen Druckgradienten explosionsartig von der Oberfläche weggeschleudert wird. Der gesamte Ablationsvorgang setzt sich in diesem Fall aus konvektiver Verdrängung und Schmelzbadvaporisation zusammen [STA14].

Sollte es sich um ein Mehrschichtsystem handeln, bei dem tieferliegende Schichten eher in die Dampfphase übergehen als die Deckschicht(en), so ist es auch möglich, dass hierdurch solide Materialbestandteile oder größere Mengen Schmelze durch den Explosionsdruck von



der Oberfläche abgetragen werden. Es wird in diesem Zusammenhang von indirekter Ablation gesprochen [RUB05; STA14; CHI96].

## 2.5.2 Theoretische Grundlagen zur Bestimmung der Ablationsschwelle

Wird in einem bestimmten Volumenelement eine ausreichend hohe Menge an Strahlungsenergie absorbiert, so kommt es aufgrund von thermischer Umwandlung und/oder Anregungs- bzw. Abspaltungsprozessen auf molekularer bzw. atomarer Ebene zum Materialabtrag. Ungeachtet dessen, ob die Einleitung dieses Vorgangs durch Schmelzprozesse, Verdampfung oder Zerfallsprozesse auf chemischer Ebene erfolgte, wird in diesem Zusammenhang stets von einem Ablationsprozess gesprochen. Je kürzer die eingesetzten Laserpulse werden, desto geringer wird die auf thermischen Wirkungen beruhende Interaktion mit dem Material

Um den Ablationsschwellwert, also die minimale Intensität, oberhalb derer ein sicherer Abtrag stattfindet, experimentell zu ermitteln, kann auf die im Folgenden erläuterte Methode zurückgegriffen werden. Die Formel (16) stellt einen Zusammenhang zwischen dem Durchmesser des Ablationskraters  $D$ , dem gaußschen Strahlradius  $w_0$  bei  $I=1/e^2$  sowie der Puls-Spitzenenergie  $E_p$  und der Ablationsenergie  $E_{Abl}$  her [KIR05; LIU82]:

$$D^2 = 2w_0^2 \ln\left(\frac{E_p}{E_{Abl}}\right) \quad (19)$$

Die gesuchte Fluenz  $\Phi_{Abl}$  ist der Quotient Ablationsenergie und effektiver Strahlquerschnittsfläche [KIR05; LIU82]:

$$\Phi_{Abl} = 2 \frac{E_{Abl}}{\pi w_0^2} \quad (20)$$

## 2.6 VERFAHREN ZUR MIKROSTRUKTURIERUNG VON OBERFLÄCHEN

Dieser Abschnitt widmet sich der Beschreibung geeigneter Techniken zur Herstellung von Oberflächenstrukturen im Nano- und Mikrometerbereich. Obgleich gegenwärtig eine große Vielfalt an derartigen Methoden existiert, sollen bei dieser Betrachtung ausschließlich diejenigen einfließen, in deren Material von der Oberfläche entfernt wird. Da Stempel- und Prägetechniken keinerlei Materialabtrag oder Gefügeveränderungen bewirken, die zu einer Erhöhung der optischen Transmission bzw. zur Senkung des Schichtwiderstands beitragen sind sie nicht Teil dieser Betrachtungen. Eine Verfahrensübersicht ist im Diagramm Abb. 9 wiedergegeben, in dem die einzelnen Prozessfelder in Relation zu Bearbeitungsgeschwindigkeit und erreichbarer Strukturgröße dargestellt werden.

Unterteilt werden zwei große Gruppen, Ein- und Mehrschrittprozesse. Es ist zu erkennen, dass die erstere Gruppe deutlich höhere Fabrikationsgeschwindigkeiten erzielen kann, während mit Mehrschrittprozessen kleinere Strukturgrößen realisierbar sind.

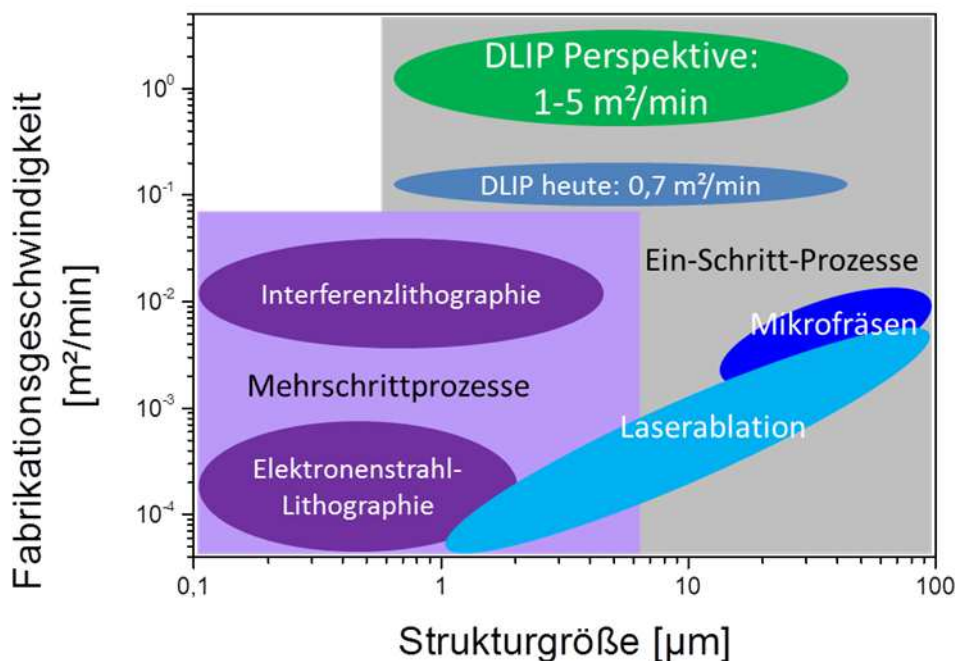


Abb. 9 Übersicht zu den abtragenden Mikrostrukturierungsverfahren. Aufgetragen sind die Positionen der unterschiedlichen Prozessfelder in Abhängigkeit von Bearbeitungsgeschwindigkeit und realisierbarer Strukturgröße [LAS14].

## 2.6.1 Elektronenstrahl-Lithographie

Mit Hilfe der sog. E-Beam-Lithographie (EBL) können zwei- und dreidimensionale Strukturen in eine photoreaktive Lackschicht eingeschrieben werden. Da der Prozess auf einem Strahl aus hochbeschleunigten Elektronen beruht, muss unter Hochvakuumbedingungen gearbeitet werden. Die Fokussierung des Strahls erfolgt mittels elektromagnetischer Feldlinsensysteme, die räumliche Steuerung ist in kleinen Bereichen, ähnlich wie in einer braunschen Röhre, durch Ablenkplatten realisiert. Für große Ablenkungswinkel sind magnetische Strahlensysteme erforderlich. Aufgrund der trägheitsfreien Bewegung des Strahls können hohe Schreibgeschwindigkeiten erreicht werden. Über die minimal erreichbare Auflösung werden in der Literatur verschiedene Auskünfte gegeben. Die Angaben schwanken zwischen 5-20 nm, wobei eine starke Abhängigkeit von der Art des eingesetzten Gerätes zu erkennen ist [MOH12; HÜB99]. Das Verfahrensprinzip zur Herstellung einer metallisierten EBL-Struktur wird in Abb. 10b wiedergegeben. Nach der Bestrahlung aus der Elektronenkanone (a) setzt die Polymerisation ein (b). Durch Spülen mit Isopropanol wird der polymerisierte Anteil entfernt (c). Anschließend erfolgt eine Beschichtung mit metallischem Dünnsfilm per PVD-Methode (d) und schließlich die Entfernung der unpolymersierten Lackrückstände mit Aceton. Es bleibt ein metallischer Leiter in nm-Skala auf dem  $\text{SiO}_2$  Substrat zurück. Abb. 10a) zeigt beispielhaft die REM-Aufnahme einer metallisierten, mit Hilfe von EBL produzierten Struktur, die als Linse für Röntgenstrahlung eingesetzt wird [WIE10; STÖ12]. Eine weitere Variante zur Strukturentwicklung besteht im Tiefenätzen, was häufig in der Mikroprozessortechnik Anwendung findet.

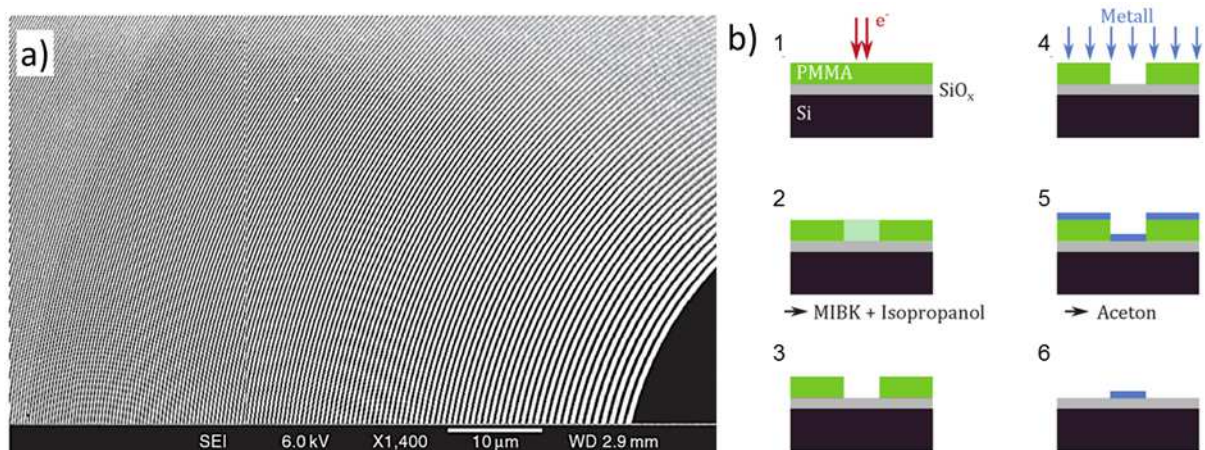


Abb. 10 REM-Aufnahme eines durch EBL-produzierten Röntgenbeugungsgitters (a) [WIE10]; und Herstellungsprozess metallisierter nanoskaliger Leiterbahnen mittels EBL (b); PMMA dient als Fotolack, Isopropanol und Aceton werden als Spülmittel verwendet [STÖ12].

Die Vorteile der EBL-Methode sind in den vielfältigen Strukturen und deren geringer Strukturgröße zu sehen. Als nachteilig sind dagegen anzuführen [CON13]:

- geringe Prozessgeschwindigkeit
- hohe Gerätekosten
- hohe Betriebskosten
- keine direkte Strukturierung von Metallen/Metalloxiden möglich, umständliche Lackbeschichtung und Spülung nötig.
- nicht für unebene/gebogene Oberflächen geeignet.

## 2.6.2 Sequentielles Laserstrukturieren

Dieses Verfahrensprinzip wird auch als Laserschreiben bezeichnet und gehört zu den ablativen (abtragenden) Techniken. Ein fokussierter Laserstrahl wird dabei über die Oberfläche des Werkstücks geführt, wodurch es aufgrund von Absorption zu einem konzentrierten Eintrag von elektromagnetischer Energie in das Material kommt. Wie bereits in Abschnitt 2.4.1 beschrieben, erfolgt bei ausreichend hoher Fluenz ein Werkstoffabtrag durch Vaporisation oder schmelzbadbedingte Konvektion. Die Führung des Lasers wird in den meisten Fällen von sog. Scannervorrichtungen übernommen, die auf galvano-getriebenen Spiegeln beruhen. Der Strahl kann damit in der Ebenenprojektion jede gewünschte Figur nachzeichnen. Die Fokussierung erfolgt durch eine F-Theta-Linse, deren Schliffform unabhängig von der Durchstoßstelle des Strahls stets die gleiche Höhenlage seines Fokuspunktes bewirkt.

Ähnlich wie bei der EBL, handelt es sich beim Laserschreiben um ein sequentielles Verfahren, d.h., der Strahl arbeitet *nacheinander* alle erforderlichen Felder ab. Hinzu kommt, dass die Lagesteuerung auf mechanische Systeme zurückgreift und die Prozessgeschwindigkeit ebenfalls negativ beeinflusst. Der wesentlichste Nachteil dieser Technologie in Hinblick auf Mikrostrukturierungen ist jedoch die begrenzte Fokussierbarkeit von Laserlicht. Von industriell eingesetzten Anlagen werden momentan minimale Fokidurchmesser zwischen 2–10  $\mu\text{m}$ . erreicht. Da für die Herstellung optischer Gitter jedoch Strukturperioden in der Größenordnung des einfallenden Lichts erforderlich sind, kann das Laserschreiben nicht zur Gruppe der geeigneten Verfahren gezählt werden [GEH13; LAW14].

### 2.6.3 Strukturieren mit Laserinterferenz

Während in traditionellen Laserbearbeitungsverfahren der Strahl durch optische Komponenten fokussiert wird, um eine entsprechend hohe Ablationsfluenz zu erzielen, kann bei der Nutzung von Interferenzeffekten diese räumliche Verdichtung von Energie innerhalb eines makroskopischen Volumens realisiert werden. Dazu erfolgt die Überlagerung zweier oder mehrerer kohärenter Teilstrahlen in einem Punkt. Der gesamte Überlappungsbereich, innerhalb dessen sich eine periodische Energieverteilung ausbildet, wird als *Interferenzvolumen* bezeichnet. In Abhängigkeit der eingesetzten Anzahl von Teilstrahlen und deren räumlicher Winkel- und Energiebeziehungen zueinander, lassen sich vielfältige Interferenzmuster, wie Linien, Löcher, Ovale oder polygonale Sektionen kreieren. Nachfolgend sollen die theoretischen Grundlagen dieses Verfahrens kurz erörtert werden.

Mit Hilfe der Beziehungen (8) und (10) und unter der Vernachlässigung der Phasenlage ( $\omega=0$ ) lässt sich die Intensität einer elektromagnetischen Welle schreiben als [MAL09]:

$$I = \frac{1}{2} c \epsilon_0 \left| \sum_{j=1}^N E_j \right|^2 = \frac{1}{2} c \epsilon_0 \left| \sum_{j=1}^N E_{0j} e^{i \vec{k}_j \cdot \vec{r}_j} \right|^2 \quad (21)$$

Für den Fall zweier sich in der XZ-Ebene unter dem Winkel  $2\alpha$  überlagernder Strahlen gleicher Amplitude ( $\alpha_1=\alpha_2=\alpha$ ;  $\beta_1=0$ ;  $\beta_2=\pi$ ;  $E_{01}=E_{02}=E_0$ ) ergibt sich die räumliche Energieverteilung eines Linienmusters mit sinusoidalem Querschnitt. Die ortsgebundene Intensität in x-Richtung lässt sich ermitteln aus:

$$I(x) = 2 \cdot c \cdot \epsilon_0 \cdot E_0^2 \cdot \cos^2(k \cdot x \cdot \sin(\alpha)) \quad (22)$$

Diesem Zusammenhang liegt das Koordinatensystem aus Abb. 11 zugrunde:

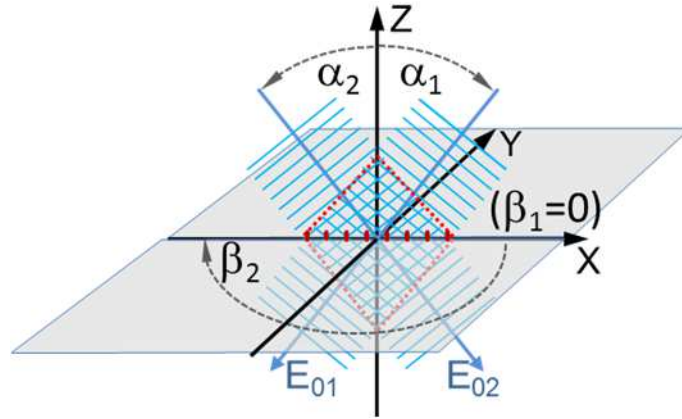


Abb. 11 Prinzipdarstellung zweier interferierender Wellen mit Amplitude  $E_{01}=E_{02}$  in der der xz-Ebene. Die Winkel  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$  haben den gleichen Betrag. Von den beiden Orientierungswinkeln in der XY-Ebene ist  $\beta_2=\pi$  und  $\beta_1=0$ . Der rot umrandete Bereich zeigt die Position des Interferenzvolumens an, welches hier zur aus Gründen der Übersichtlichkeit als Fläche in der XZ-Ebene abgebildet ist. Bei den roten Markierungen auf der X-Achse handelt es sich um die Projektion der Interferenzmaxima.

Die Strukturperiode  $\Lambda$  ergibt sich damit zu:

$$\Lambda = \frac{\lambda}{2 \sin(\alpha)} \quad (23)$$

Für drei beteiligte Strahlen, die nicht in einer gemeinsamen Raumebene liegen, lautet die Berechnungsformel für die Strukturperiode:

$$\Lambda = \frac{\lambda}{3^{1/2} \sin(\alpha)} \quad (24)$$

Die Volumenverteilung der Intensität im allgemeinen Fall mit n interferierenden Strahlen lässt sich mathematisch folgendermaßen darstellen:

$$I(r) = \sum_{i=1}^n |\vec{E}_i|^2 + \sum_{i \neq j}^n \vec{E}_i^* \cdot \vec{E}_j \quad (25)$$

mit

$$\vec{E}_i = \vec{E}_{i0} \cdot e^{\{j(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \varphi)\}} \cdot \vec{e}_i \quad (26)$$

als komplexen Feldvektor des i-ten interferierenden Teilstrahls. Der Positionsvektor im Interferenzraum wird von r gebildet:

$$\vec{r} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \quad (27)$$

$E_{i0}, \vec{k}_i, \varphi_i, \vec{e}_i$  sind die reale Amplitude, der Wellenvektor, die Anfangsphase und der Einheitsvektor in Polarisationsrichtung [BEC11].

Das Strukturieren mit Hilfe von interferierenden Lichtwellen ist eine nicht sequentiell arbeitende, laserbasierte Methode der großflächigen Mikrobearbeitung. Dabei werden zwei Richtungen unterschieden, die Interferenzlithographie (ILIT) und die Direkte Laserinterferenzstrukturierung (DLIP). Beiden Verfahrenswegen liegt ein gemeinsames Prinzip zugrunde. Der Strahl aus einer geeigneten Laserquelle wird in mehrere Teilstrahlen aufgespalten, die anschließend unter einem bestimmten Raumwinkelverhältnis wieder zur Überlagerung gebracht werden. Innerhalb des Schnittvolumens etabliert sich eine durch die Interferenzbedingungen bestimmte Intensitätsverteilung [MIO10; LAS06].

Bei entsprechendem Durchmesser des Volumens und hinreichend kleiner Strukturperiode kann sich eine Vielzahl von Interferenz-Maxima ausbilden, deren jedes einzelne bei ausreichend hoher Pulsenergie in der Lage ist, eine Polymerisation in fotoempfindlichen Lack auszulösen (ILIT) oder aber Material direkt zu ablatieren (DLIP). Unter der Annahme eines quadratischen Strahlquerschnitts von 1 mm Kantenlänge und einer Strukturperiode von  $\Delta=1 \mu\text{m}$  könnten mit einem symmetrischen Vierstrahl Aufbau pro Laserpuls rund 250.000 Löcher des Durchmessers 500 nm in eine Materialoberfläche eingebracht werden. Dieses Rechenbeispiel zeigt den großen Vorteil von Direkter Laserinterferenzstrukturierung gegenüber sequentiell arbeitenden Methoden, bei denen jede Mikrobohrung einen Einzelprozess darstellen würde. Die erzielbaren minimalen Strukturgrößen sind laut (20) und (21) abhängig von der Wellenlänge des Laserlichts und vom Überlappungswinkel der Teilstrahlen. Aber auch das verwendete Material sowie dessen Oberflächenzustand spielen eine entscheidende Rolle [BEC11].

Während es sich bei der ILIT um einen Mehrschritt-Lithographieprozess handelt, der einer aufwändigen Vorstufe zur Lackbeschichtung sowie zweier weiterer Zwischenstufen zur Metallisierung bzw. Tiefenätzung bedarf, wird der Oberflächenwerkstoff bei DLIP im Ein-Schritt-Verfahren abgetragen [BLÄ11]. Das bringt einen erheblichen Geschwindigkeitsvorteil mit sich und erspart den Einsatz und die Entsorgung von Zusatzstoffen. Des Weiteren kann

DLIP problemlos in staubarmen Räumen bei Normaldruck durchgeführt werden, während für großflächige Belichtungen mittels ILIT besondere, schwingungsgedämpfte Fundamente und Temperaturkonstanz mit Schwankungen  $\leq 0,1$  K über mehrere Stunden hinweg erforderlich sind [BLÄ11; MAL09]. Zur Umsetzung des Interferenzaufbaus kommen einfache Strahlteiler-Spiegel-Kombinationen oder kompaktere Lösungen mit diffraktivem optischem Element (DOE) und angepassten Linsen-Prismen-Kombinationen infrage. Die grundlegenden Strahlenverläufe beider Funktionsprinzipien sind in Abb. 12 zu sehen. Abbildungsteil Abb. 12a zeigt den Strahlengang in einem Aufbau mit Kollimationslinse, semitransparentem Strahlteiler und drei weiteren Umlenkspiegeln, die der Zusammenführung der beiden Teilstrahlen dienen. Die Darstellung in Abb. 12b illustriert die Umsetzung des DLIP-Verfahrens mittels diffraktivem optischen Element und 2-Linsen-System. Nach dem Aufspalten des Hauptstrahls durch das DOE erfolgt die Parallelisierung der Teilstrahlen bei Durchquerung der ersten Sammellinse. Die zweite fokussierende Linse führt anschließend alle Strahlen in einem Punkt auf der Werkstücksoberfläche zusammen. Durch die Vorfokussierung der ersten Linse erfolgt keine Punktkonzentration der Lichtstrahlen im Interferenzvolumen. Die Teilstrahlen erreichen den Ort der Überlagerung als Parallelstrahlen, sofern beide Linsen die gleiche Brennweite aufweisen. Des Weiteren ist links unten angedeutet, dass durch Ein- oder Ausblenden von Teilstrahlen die Apparatur in einfacher Weise auf verschiedene Mustergeometrien umgestellt werden kann.

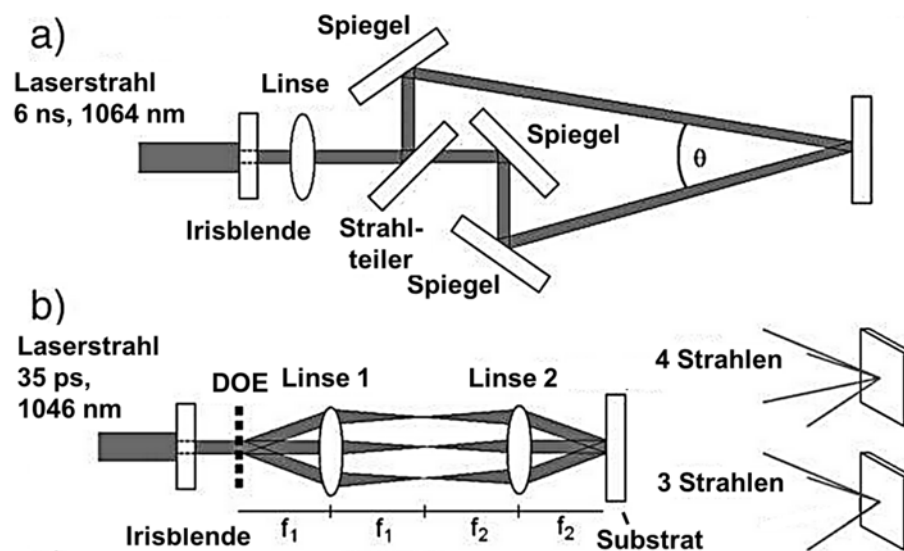


Abb. 12 Zwei mögliche Umsetzungen zur Strukturierung mit direkter Laserinterferenz; a) zeigt einen Strahlteiler- und Umlenkspiegel-Aufbau. In b) ist eine Lösung mittels diffraktivem optischen Strahlteiler (DOE) und zwei Sammellinsen zur Strahlenlenkung zu sehen [LAS09].



## 2.7 AKTUELLER FORSCHUNGSSTAND ZUR DLIP DÜNNER METALLSCHICHTEN

Der direkte Materialabtrag dünner metallischer Filme durch Laserinterferenzmethoden ist aufgrund der hohen erforderlichen Laserpulsenergien ein noch junger Zweig der Materialwissenschaften. Mit diesem speziellen Thema befassen sich seit circa 15 Jahren mehrere europäische Forschergruppen.

### 2.7.1 DLIP metallischer Filme mit Nanosekunden-Pulsen

An erster Stelle soll hier die Arbeit der Gruppe von Prof. Frank Mücklich genannt werden. Das an der Universität des Saarlandes tätige Forscherteam hat seit 2002 mehrere wissenschaftliche Schriften zum Thema veröffentlicht. Insbesondere zu erwähnen ist an dieser Stelle die Arbeit von Andrés F. Lasagni, der umfangreiche Studien zur DLIP im Rahmen seiner Promotion betrieb. Im Speziellen beschäftigten sich diese Untersuchungen mit verschiedenen metallurgischen Effekten von DLIP-Anwendungen auf Dünnschichtsysteme, wie z.B. Eisen/Aluminium, Nickel/Aluminium, Titan/Platin oder Kupfer/Aluminium-Kombinationen. [LAS08, LAS07, LAS06, LAA06, CAT08, DAN04]. Lasagni befasste sich ebenso mit der Mikrostrukturierung von Einzelschichten wie Gold, Platin und Wolfram [GAC09].

Der Fokus dieser Forschung lag zum einen auf der experimentellen Ermittlung und der numerischen Berechnung der Ablationsdynamik sowie des Temperaturverlaufs innerhalb der Substratoberfläche. Ein weiterer Schwerpunkt bestand in der Analyse und dem Vergleich von gemessener Strukturausprägung mit numerischen Berechnungsergebnissen. Ferner erforschten die Saarbrücker Wissenschaftler mikrometallurgische Auswirkungen des DLIP-Prozesses auf die Schichten und Schichtsysteme. Hier lag besonderes Augenmerk Schmelzvorgängen und den damit verbundenen Rekristallisationsprozessen während der Erstarrungsphase [CAT08].

Beispielhaft sollen diese Arbeiten durch zwei Abbildungen illustriert werden. In Abb. 17 ist eine Serie von REM-Aufnahmen dargestellt, welche die Ausbildungsstufen eines Ablationskraters in Abhängigkeit von der Laserfluenz wiedergibt. Zwischen Abb. 17a) und f) wird die Pulsenergie kontinuierlich gesteigert. Während die Exposition mit der geringsten Fluenz (Abb. 17a) zu einer welligen Oberflächenmodifikation führt, bildet sich zwischen 25-78 mJ·cm<sup>-2</sup> eine deutliche Aufwölbung des Materials, die bei höheren Fluenzen kollabiert

(Abb. 17d). Schließlich reißt die dünne Membran über dem Ablationskrater durch die Oberflächenspannung der Schmelze auf und gibt den Blick auf die Abtragszone frei (Abb. 13e, f). Während bei Energiedichten bis  $84 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$  die Oberfläche in der Umgebung des Interferenzmaximums ihre ursprüngliche Struktur weitgehend beibehält, findet sich oberhalb dieser Fluenz eine geringere Rauheit. Auch sind einige vom Kraterrand ausgehende Risse zu sehen [LAS06].

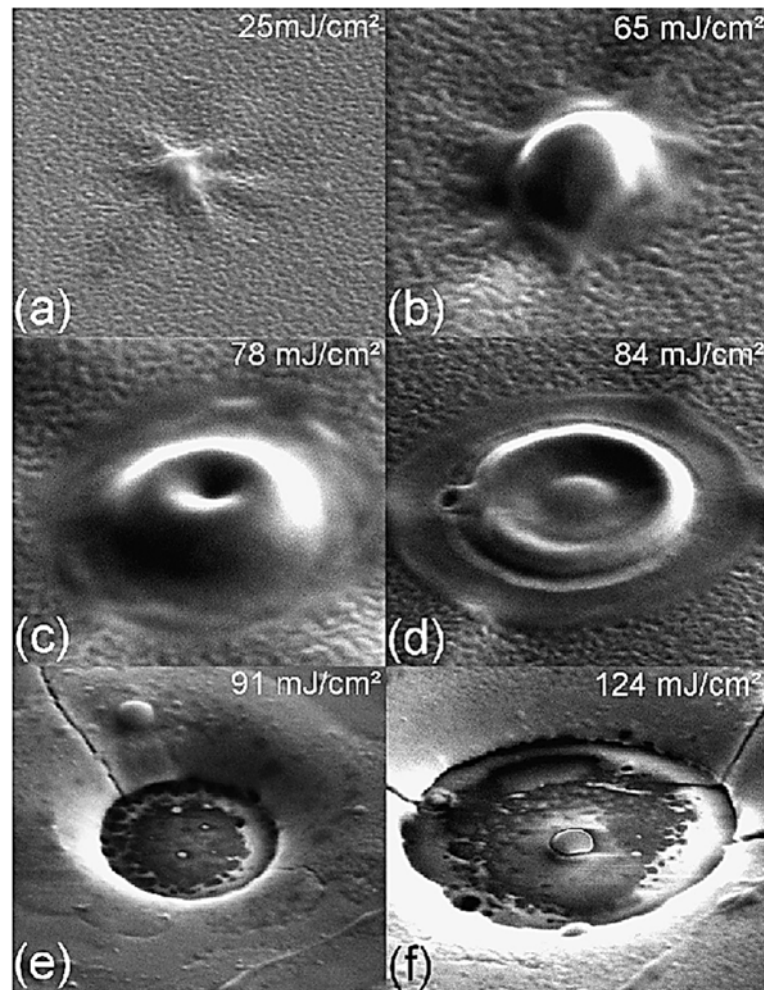


Abb. 13 REM-Aufnahmen DLIP-strukturierter Fe (30 nm)/Al (120 nm)-Dünnschicht bei unterschiedlichen Fluenzen und einer konstanten Strukturperiode von  $\Lambda=4 \text{ }\mu\text{m}$ . Die Energiedichte wurde von a) nach f) kontinuierlich erhöht (siehe Bildbeschriftungen). Dabei ist die Ausbildung einer Schichtwölbung zu erkennen, die mit  $78 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$  ihre maximale Höhe erreicht. Bei noch größeren Fluenzen bricht das Gewölbe ein (d) bzw. reißt die dünne Membran auf und lässt einen Ablationskrater entstehen (e, f). Die Kantenlänge eines Bildes beträgt jeweils  $1 \text{ }\mu\text{m}$  [LAS06].

Sowohl die glattere Oberfläche als auch die Rissstrukturen sind Hinweise auf ein kurzzeitiges Erwärmen der Kraterumgebung bis in Schmelzpunktnähe. Dabei deuten die Bruchkanten auf neu gebildete Korngrenzen hin, was wiederum auf metallische Rekristallisation schließen lässt.

Die Experimente wurden mit Hilfe eines Nd:YAG QuantaRay PRO 290 Lasersystems durchgeführt. Die verwendete Wellenlänge betrug 266 nm, die Pulsdauer lag bei 10 ns. Die Belichtung erfolgte jeweils mit einem Einzelpuls. Zwei Resultate der metallografischen Analysen DLIP-strukturierter Ti/Pt-Filme werden in Abb. 14 präsentiert. Es handelt sich um die REM-Aufnahme einer mit 2-Strahl-DLIP bearbeiteten Probenoberfläche (Abb. 14a) sowie um die Untersuchungsergebnisse einer Rückstreuungselektronen-Diffraktometrie desselben Substrats (Abb. 14b, c). Das Bild in Abb. 14a zeigt zwei metallische Stege an den Seiten einer Ablationszone am Interferenzmaximum. Durch Wärmeleitungsprozesse wurden die Bereiche an den Interferenzminima ebenfalls aufgeschmolzen und konnten rekristallisieren. Unterhalb eines Kamms, der aus prismenartig angeordneten, länglichen, rund 1  $\mu\text{m}$  messenden Kristalliten gebildet wird (Position 1), existiert eine Phasengrenze, von wo ab die Größe der Kristallite in den Submikrometer-Bereich wechselt. Diese Grenzlinie bezeichnet den Übergang zwischen der Ti- und der Pt-Schicht. Die EBSD-Darstellungen von Abb. 14b, c verdeutlichen die Ausrichtung und Lage der einzelnen Kristallite. Eine geordnete Neubildung von Kristallen hat demzufolge nur in der Titanschicht stattgefunden.

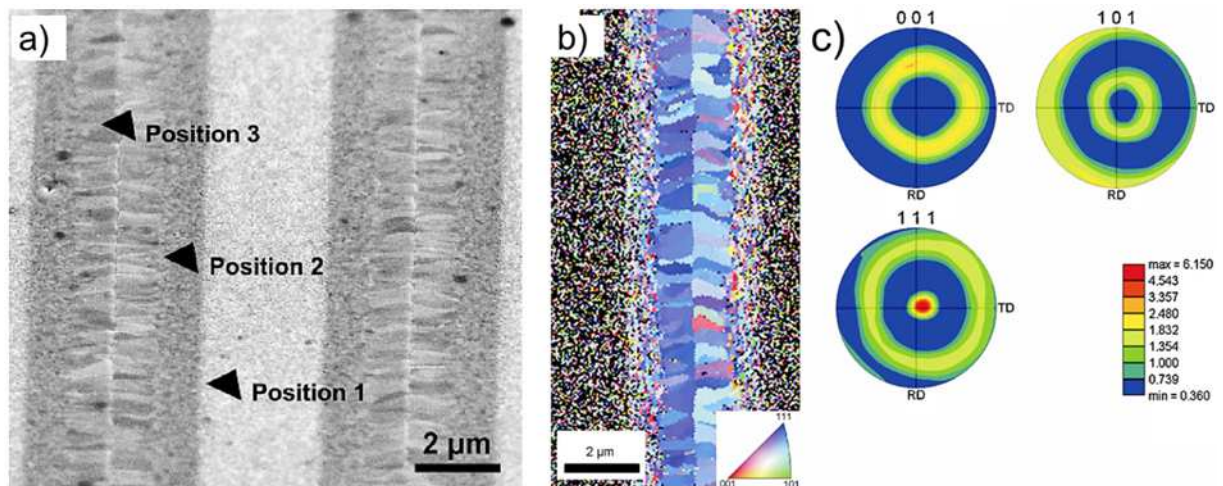


Abb. 14 Ergebnisse der 2-Strahl-DLIP von 15 nm/300 nm Ti/Pt-Filmen. a) zeigt die REM-Aufnahme der Position eines Interferenzmaximums (Position 1), das in der Mitte zwischen zwei Minima liegt. Das rechte Minimum ist mit Position 3 bezeichnet. Auf beiden Linien sind kammartige Strukturen kristallisierten Materials zu erkennen. Die EBSD Aufnahme in b) illustriert die Ausrichtung und Größe der aus einer Rekristallisation hervorgegangenen Kristallite. In c) sind die zugehörigen Auswertungen der diffraktometrischen Messung in Bezug auf die Lage im Kristallgitter zu sehen [CAT08].

Unter Zuhilfenahme des Modells von Oliver und Pharr wurde die Härte an den Positionen 1–3 bestimmt. Sie variierte von 5,5 GPa (Position 1) über 5,3 GPa (Position 2) bis hin zu 4,2 GPa (Position 3). Die Forschergruppe um Prof. Mücklich sah damit eine Möglichkeit gegeben, die Härte einer Oberfläche auf Mikrometerskala gezielt anzupassen [CAT08]. Die von

A. F. Lasagni experimentell umgesetzten Strukturperioden auf metallischen Dünnschichten liegen zwischen 1,5–6,5  $\mu\text{m}$ . Zur Durchführung der Strukturierungen diente ein Nd:YAG QuantaRay PRO 290 Laser mit  $\lambda=355\text{ nm}$  und  $t_p=10\text{ ns}$  [CAT08]. Bei den Laborversuchen kamen sowohl 2-als auch 3-Strahl-Aufbauten zum Einsatz. Die verwendete Experimentalanordnung entspricht dem Prinzip der in Abb. 12a gezeigten Skizze. Aufgrund der hohen erreichbaren Pulsenergien des QuantaRay Lasersystems konnten die aufgeführten Ergebnisse mit Einzelpulseexpositionen erzielt werden. Neben zahlreichen weiteren Veröffentlichungen zur DLIP-Methode und deren Applikationen in Hinblick auf unterschiedliche Materialien verfasste Andrés F. Lasagni die bisher umfangreichste Dissertationsschrift über dieses Thema [LAA07].

Eine weitere umfangreiche Dissertation, die sich jedoch speziell mit der periodischen Oberflächenstrukturierung metallischer Filme befasst, stammt von Stephen Riedel [RIE12]. Die dort ansässige Forschergruppe um Prof. Dr. Paul Leiderer veröffentlichte in den vergangenen fünf Jahren mehrere wissenschaftliche Fachartikel zum Thema DLIP im ns-Pulsregime. Die Kerngebiete dieser Arbeiten werden unter anderem vom Be- und Entnetzungsverhalten dünner Schichten während der DLIP geprägt. Ein anderer Schwerpunkt liegt auf der Untersuchung der Abtragsmechanik auf mikroskopischer Skala. Ferner wurde das Rekristallisationsverhalten strukturierter Dünnschichten untersucht. Zur Illustration dieser Thematik sind in Abb. 15 beispielhaft die REM-Aufnahmen von Linien- und Lochstrukturen in 40 nm Goldfilmen dargestellt. Als Substrat für den lochstrukturierten Film diente ein monokristalliner Siliziumwafer. Im Falle der Linienstruktur fand ein Glassubstrat Verwendung. Die Oberflächenstrukturen weisen in beiden Fällen deutliche Rekristallisationen in den Zonen der Interferenzmaxima auf. Die zwischenliegenden bzw. umgebenden Zonen außerhalb der Maxima zeigen die ursprüngliche, unmodifizierte Goldschicht. Zur Realisierung der Experimente wurde ein Aufbau aus diskreten Spiegeln und halbdurchlässigen Strahlteilern eingesetzt, wie in Abb. 12a skizziert.

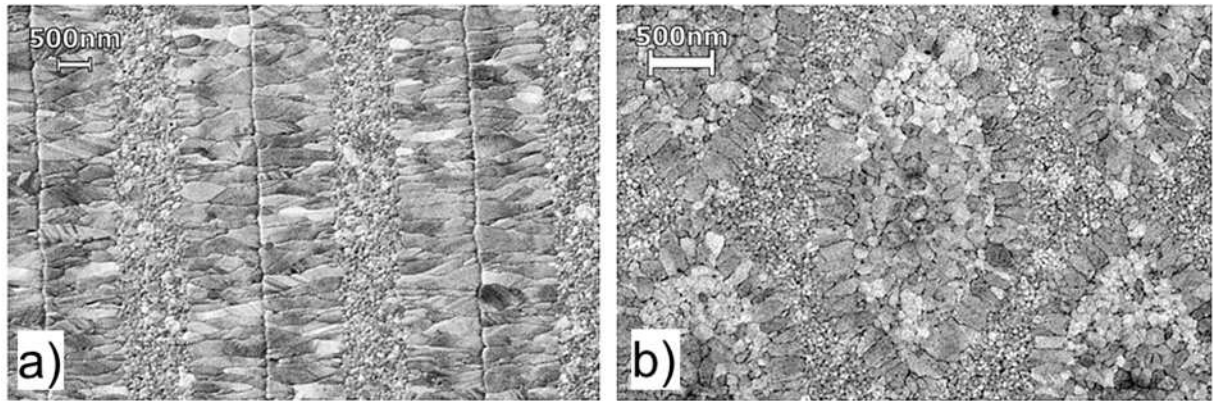


Abb. 15 REM-Aufnahme von DLIP-strukturierten Goldschichten mit  $\delta=40$  nm Dicke. Die Strukturperiode beträgt a)  $3,0\text{ }\mu\text{m}$  und b)  $1,7\text{ }\mu\text{m}$ . An den Stellen der Interferenzmaxima ist in a) eine Bruchkante zu erkennen, um die sich nadelförmige Kristallite zu beiden Seiten anlagern. Teil b) zeigt eine konzentrische Anordnung der Kristallite um die Position des Interferenzmaximums. An den Minimapositionen liegt das Beschichtungsmaterial in seiner ursprünglichen Form vor. (vgl. Abb. 14a, b) [RIE12].

Die Strahlquelle bildete ein Powerlite DLS 9010 der Firma Continuum mit einer Pulslänge von 13 ns bei einer Wellenlänge von 532 nm [RIE12]. Neben Analysen zur Auswirkung des Strahlprofils auf die Strukturqualität finden sich bei Riedel, Boneberg und Leiderer auch weitgehende Untersuchungen und Resultate zum Auftreten von Schicht-Delaminationen und Schmelzrückständen im bestrahlten Gebiet. Zu diesem Zweck bearbeiteten die Konstanzer Wissenschaftler auch dünne Metallfilme aus Bismut und Tantal. Die Zusammenstellung von vier SEM Aufnahmen in Abb. 16 präsentiert beispielhaft einige Resultate dieser Experimente. In Abb. 16a ist eine strukturierte Bismutschicht von 70 nm Dicke zu sehen. Die Strukturperiode beträgt  $2,0\text{ }\mu\text{m}$ . Es wurde ein Bereich mikroskopiert, der eine Zone des Übergangs zwischen Ablationsschwelle (rechter unterer Bildausschnitt) und vollständig ausgeprägter Ablation erfasst. Dieser Fluenzgradient ist die Folge des Gaußstrahlprofils der verwendeten Laserquelle. Ab einer gewissen Entfernung vom Strahlzentrum unterschreitet die Energie den für Materialabtrag nötigen Grenzwert. Bei den übrigen drei Bildern handelt es sich um Aufnahmen von Tantalschichten mit  $\delta=50$  nm (Abb. 16b, d) und  $\delta=100$  nm (Abb. 16c). In dem 50 nm dicken Tantalfilm treten nach der Strukturierung Löcher auf, die entweder mit gewölbten Membranen überzogen sind oder aber einen kugelförmigen Schmelzrest beinhalten (Abb. 16b). Dieser Delaminationseffekt kommt durch die hohe Oberflächenspannung des Metalls zustande. Im geschmolzenen Zustand löst sich die Membran vom Substrat und wölbt sich aufgrund thermischer Eigenspannung und durch den Druck verdampfenden Materials auf. Ist die Pulsenergie hinreichend hoch, wird ein größeres Areal verflüssigt, der treibende Dampfdruck im Inneren der Kavität steigt ebenfalls an und die Membran reißt

bzw. zieht sich in flüssigem Zustand unter ihrer eigenen Oberflächenspannung zu einem kugelförmigen Tropfen zusammen. Eine FIB-Aufnahme der 100 nm dicken Schicht in Abb. 16c verdeutlicht diesen Zusammenhang. Die Struktur wurde durch einen relativ schwachen Laserpuls gebildet, der intakte Membranen entstehen ließ, die während der Erstarrung ihre Gewölbeform beibehielten. Der Schnitt des Ionenstrahls lässt Verdickungen an der Oberseite der konvex geformten Flächen erkennen, was wiederum auf materialgebundene Konvektionsvorgänge während der Erwärmungsphase schließen lässt. Die vergrößerte Darstellung eines Ablationskraters mit gerissener Membran ist in Abb. 16d zu sehen.

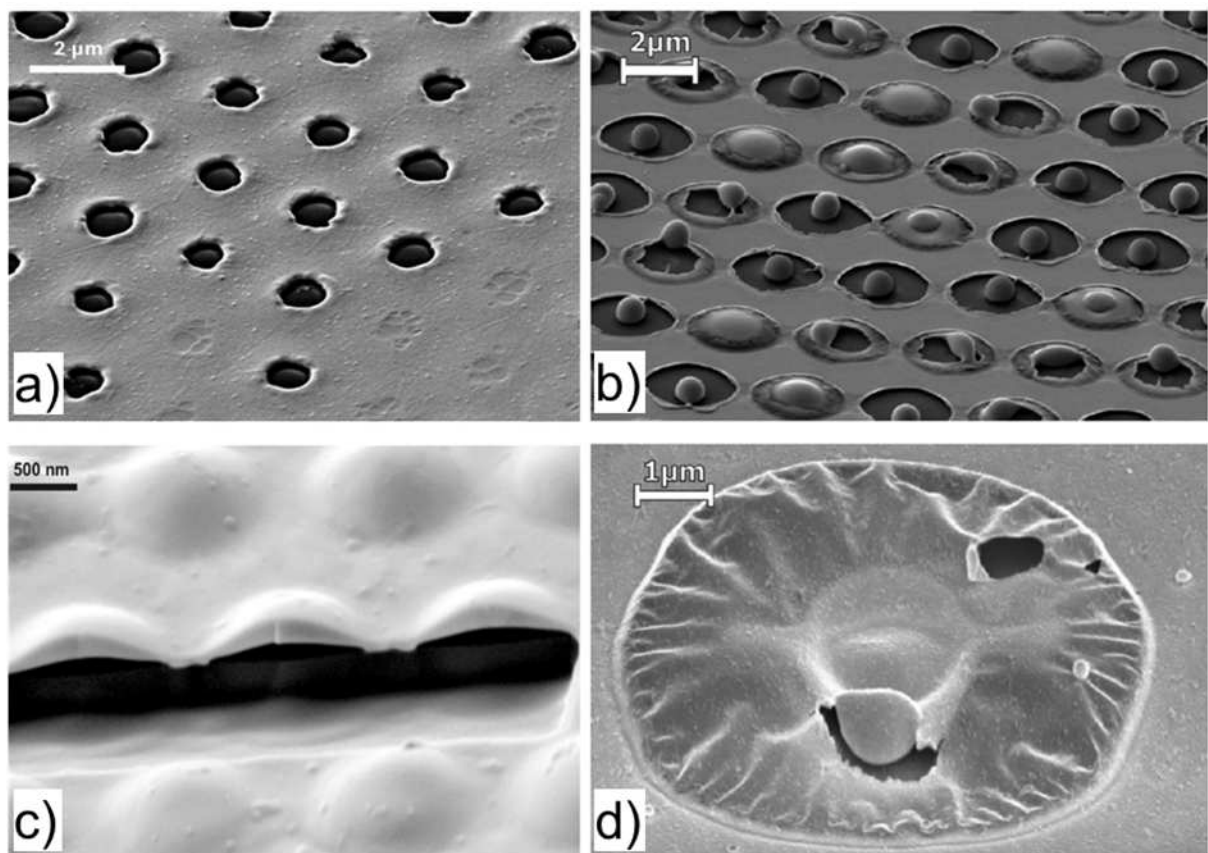


Abb. 16 Mittels Dreistrahlinterferenz strukturierte Dünnschichten: a) Bismuthschicht,  $\delta=70$  nm; Am rechten unteren Rand ist deutlich die Fluenzabnahme infolge des gaußförmigen Strahlprofils zu erkennen. b) Tantalfilm,  $\delta=50$  nm; Im inneren der Ablationskrater zeigen sich durch Oberflächenspannung gerissene Dünnschicht-Membranen und kugelförmige Restschmelzen. c) FIB-Schnittaufnahme einer strukturierten Tantalschicht von  $\delta=100$  nm Dicke; Unter den zu Gewölben erstarrten Schichtbereichen bildet sich ein Hohlraum aus. d) Detailvergrößerung eines Ablationsbereichs auf dem 50 nm Tantalfilm (siehe b); Die erstarrte Dünnschicht legt sich folienartig über den Ablationsbereich. Es sind mehrere Risse und darunter liegende Hohlräume zu erkennen [RIE12]

### 2.7.2 DLIP metallischer Filme mit Pikosekunden-Pulsen

Weitere interessante Ergebnisse wurden von einer Forschergruppe um Dr. Gediminas Račiukaitis veröffentlicht, welcher das Zentrum für physikalische Wissenschaften und Technologien an der Universität von Vilnius leitet. Mit Hilfe von ns- und ps- Pulsen strukturierte das Team um Dr. Račiukaitis unterschiedliche metallische Dünnschichten. Unter anderem gelang den Wissenschaftlern die Erzeugung zweidimensionaler periodischer Strukturen im einstelligen Mikrometerbereich auf Nanometer dicken Gold-, Aluminium-, Chrom und Nickel-filmen [VOB11, VOI11, MOL10, RAC12]. Das Interferenzvolumen wurde dabei von 4-6 Teilstrahlen gebildet. Als Laser dienten Nd:YAG-Quellen mit Pulsdauern zwischen 25 ps und 10 ns. Die Laserwellenlänge betrug jeweils 1064 nm. Die litauischen Wissenschaftler führten im Vorfeld ihrer Experimente verschiedene numerische Berechnungen zur Vielstrahlinterferenz durch. Hierbei lag der Schwerpunkt auf der grafischen Simulation der geometrischen Ausprägung periodischer Interferenzmuster in Abhängigkeit von der Anzahl der überlagerten Teilstrahlen und des Überlagerungswinkels. Die beispielhafte Zusammenstellung in Abb. 17 zeigt den prinzipiellen Aufbau der benutzten Versuchsanordnung für sechs Teilstrahlen (Abb. 17a), die lichtmikroskopische Aufnahme einer mit vier Strahlen strukturierten Chromschicht von 40 nm Dicke (Abb. 17b), sowie einer gleichartigen, mit sechs Teilstrahlen bearbeiteten Schicht (Abb. 17c). In letzterem Bild wurde links oben zu Vergleichszwecken das grafische Berechnungsergebnis einer numerischen Simulation eingefügt.



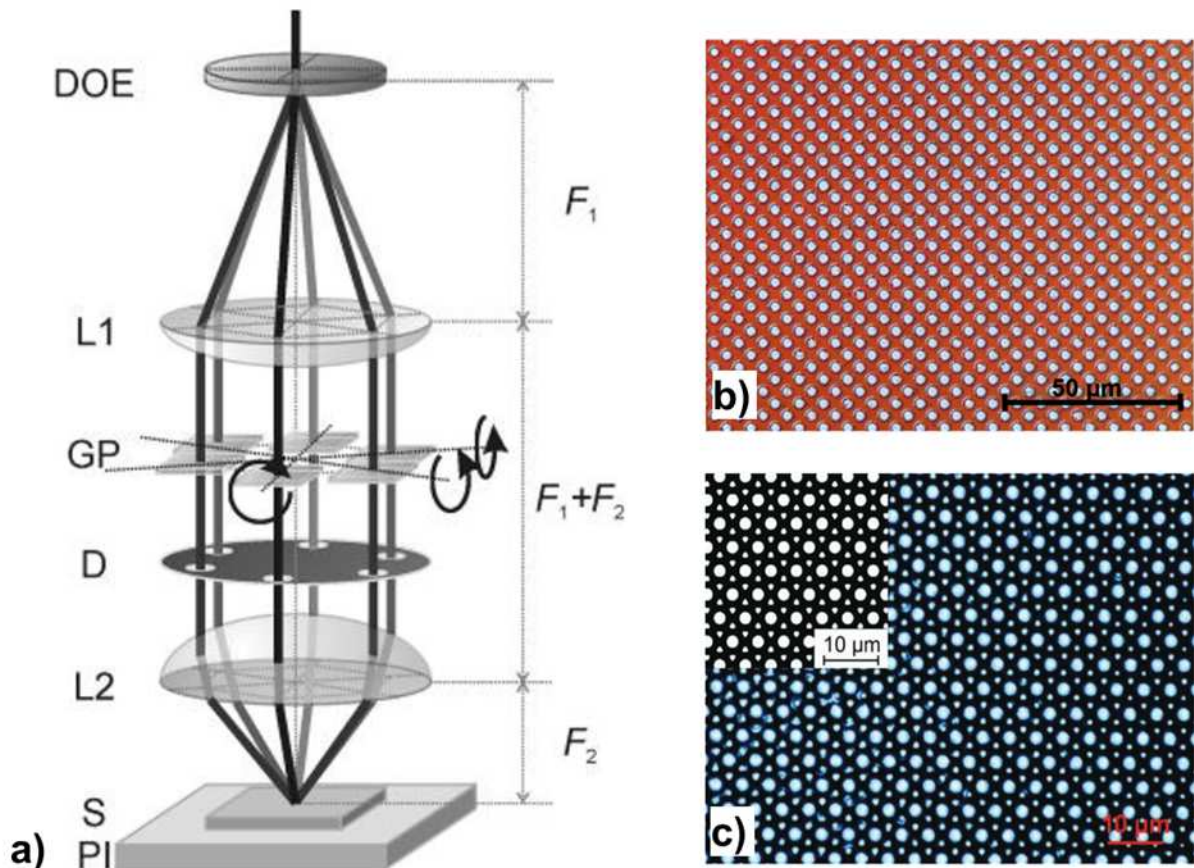


Abb. 17 Darstellung des von der Forschergruppe um G.Račiukaitis und B. Voisiat verwendeten Versuchsaufbaus für linsengeführte 6-Strahl-Interferenz. In der Mitte der Apparatur sind drehbare Glasplättchen (GP) angeordnet, mit denen sich die Phasenlage einzelner Strahlen justieren lässt (a). Eine mit vier Strahlen strukturierte Chromschicht,  $\Lambda=5\ \mu\text{m}$  (b). Eine gleichartige Chromschicht wie unter b) gezeigt, hier jedoch mit 6-Strahl-Interferenz (c). Im oberen linken Bildteil ist zum Vergleich das Ergebnis der numerischen Kalkulation des Interferenzmusters dargestellt. [VOI11].

Die Strukturperiode betrug in beiden Fällen  $5,0\ \mu\text{m}$ . Die hellen Flächen bezeichnen jeweils die Gebiete, in denen Materialablation stattgefunden hat.

Der experimentelle Aufbau besteht aus einem diffraktiven Strahlteiler (DOE), zwei fokussierenden Linsen (L1, L2), einer Blende (D), einem Präzisions-Aktuatortisch (PI) und einer Vorrichtung aus drehbaren Dünnglasplättchen (GP), mit deren Hilfe die auftretende Phasendrift ausgeglichen werden kann. Wie anhand des Vergleichsbildes Abb. 17c zu erkennen ist, stimmt das Ergebnis der Simulation mit den gemessenen Experimentaldaten überein. Aufgrund der verhältnismäßig niedrigen eingesetzten Laserpulsintensität wurde zum Erzielen der hier präsentierten Resultate mit einer Sequenz mehrerer, zeitlich hintereinander liegender Pulse belichtet. Ebenfalls aus Gründen der Laserleistung lag die Größe der bearbeiteten Flächen jeweils bei nur wenigen Quadratmillimetern.



### 3 EXPERIMENTELLE ARBEIT

In diesem Kapitel wird die experimentelle Vorgehensweise zur Strukturierung der Dünnschichtsubstrate beschrieben. Der erste Abschnitt widmet sich den Modellrechnungen zur 3-Strahl und 4-Strahl-Interferenz, sowie der Simulation des Ablationsverhaltens durch Finite-Elemente-Methoden (FEM). Im Anschluss folgt die Erläuterung der verwendeten Versuchsaufbauten. Die bei den Versuchen verwendeten Substrate werden im vierten Gliederungspunkt beschrieben. Der letzte Teil des Kapitels gibt eine Übersicht zu den verwendeten Mess- und Auswertungsmethoden.

#### 3.1 ENTWICKLUNG NUMERISCHER RECHENMODELLE

##### 3.1.1 Modellierung des Interferenzvolumens

Das Interferenzverhalten von kohärentem monochromatischem Laserlicht lässt sich, wie bereits in Abschnitt 2.6.3 gezeigt wurde, in allgemeiner Form mit Hilfe von

$$I(r) = \sum_{i=1}^n |\vec{E}_i|^2 + \sum_{i \neq j}^n \vec{E}_i^* \cdot \vec{E}_j \quad (25) \text{ mathematisch beschreiben. Im Vor-}$$

feld der Strukturierungsversuche wurden auf dieser Grundlage mehrere computergestützte Simulationen zum Verhalten von 3- bzw. 4-Strahlinterferenz durchgeführt. Der Grund für die vorangestellten Modellrechnungen war, herauszufinden, inwiefern leichte Abweichungen in der Symmetrie eines realen Versuchsaufbaus die Qualität des Interferenzmusters beeinflussen würden. Besonderes Augenmerk lag hierbei auf Werten wie Periodizität und Gleichförmigkeit der Energieverteilung im Überlagerungsvolumen der Teilstrahlen.

Zu diesem Zweck wurde eine 2,5-prozentige Abweichung des Verlaufes der Teilstrahlen vom theoretischen Ideal des optischen Pfades angenommen. Diese geringfügige Deviation entspricht einem Wert, der für real durchgeführte Versuche mit experimentellen Aufbauten durchaus zu erwarten ist. Als auslösende Fehlerfaktoren sind beispielsweise Verkippungen oder Verdrehungen von Haltern optischer Bauelemente zu nennen. Weitere Fehlerquellen liegen in den Ungenauigkeiten der Bauelemente selbst und in der Abweichung des Laserstrahlvektors vom parallelen Verlauf zur optischen Achse des Versuchsaufbaus.

Für die Simulationen wurde der angenommene Fehler von 2,5 % willkürlich zu den einzelnen Vektoren der Teilstrahlen addiert. Der Vorgang wurde mehrfach mit unterschiedlichen Gewichtungen der Fehlerbelegung wiederholt, d.h., in einigen Durchgängen waren entweder ein, zwei oder drei Teilstrahlverläufe mit Fehlern belegt, in einem Durchgang alle vier Strahlengänge. Im Anschluss an jede 4-Strahl-Simulation wurde ein beliebiger Teilstrahl aus dem Ensemble entfernt und die gleiche Berechnung erfolgte ein weiteres Mal als 3-Strahl-Versuch. Das Interferenzgebiet wurde jeweils als Projektion in die XY-Ebene visualisiert. Auf diese Weise sollte anhand einer breiten Übersicht qualitativ dargestellt werden, inwieweit sich geringfügige Teilstrahlabweichungen auf das Interferenzbild auswirken und welche Unterschiede es darüber hinaus bezüglich der Deviationsempfindlichkeit zwischen 3- und 4-Strahlaufbauten zu beachten gilt.

### 3.2 THERMISCHE SIMULATIONEN

Um die innerhalb von Piko- oder Nanosekunden ablaufenden Wechselwirkungsvorgänge zwischen Material und Laserstrahl bei verschiedenen Pulslängen und Metallschichtdicken umfassend beschreiben zu können, wurden zahlreiche Finite-Elemente-Simulationen mit Hilfe der Software FlexPDE anhand unterschiedlicher Substratmodelle berechnet. Die Elektroden sowie die Glassubstrate wurden durch ihre spezifischen physikalischen Eigenschaften und durch ihre jeweilige Schichtdicke dargestellt. Die Materialdaten entstammen folgenden Quellen: [WAR88; POL15; HUL63; MIO10; CHA10; IAE08].

Basis dieser Kalkulationen war stets die Lösung der inhomogenen, zweidimensionalen Wärmeleitungsgleichung:

$$\frac{\partial}{\partial t} T(x, y, t) - \chi \Delta(x, y, t) = f(x, y, t) \quad (28)$$

Durch die Wechselwirkung mit der hochenergetischen Laserstrahlung kann das Material geschmolzen bzw. verdampft werden. Der inhomogene Term auf der rechten Seite der Gleichung entspricht der Gesamtwärmestromdichte, die sich aus der Materialdichte  $\rho$ , der spezifischen Wärmekapazität  $c_p$  und der Zeitableitung der Temperatur ergibt. Die Größe  $\chi$  stellt die materialspezifische Wärmeleitfähigkeit dar. Damit kann (26) geschrieben werden als:

$$\rho \cdot c_p \frac{\partial T}{\partial t} = q_L - q_s - q_v + \chi \Delta T(x, y, t) \quad (29)$$

Die drei Variablen in Folge addierten Variablen stehen für die jeweils volumenbezogenen Wärmestromdichten von absorbierte Laserenergie ( $q_L$ ), Schmelzwärme ( $q_s$ ) und Verdampfungswärme ( $q_v$ ). Als Intensitätsverteilung  $I(x)$  wird vereinfachend eine Linienstruktur angenommen, da es sich hier um die Ermittlung prinzipieller und allgemeingültiger Zusammenhänge und Mechanismen bei der Materialablation in dünnen Schichten handelt:

$$I(x) = 2I_0 \cdot \cos(k \cdot x \cdot \sin \alpha)^2 \quad (30)$$

Die numerischen Kalkulationen berücksichtigten die Temperaturabhängigkeiten von spezifischer Wärmekapazität ( $c_p$ ), Wärmeleitfähigkeit ( $\chi$ ) und Dichte ( $\rho$ ) im liquiden Zustand. Eine Veränderung des Reflexionskoeffizienten beim Übergang vom festen in den flüssigen Zustand wurde ebenfalls bedacht. Diese Anpassungen erfolgten mittels Temperaturstufenfunktionen. Der in (29) dargestellte Zusammenhang zeigt dies beispielhaft für  $\chi(T)$ :

$$\chi(T) = \begin{cases} k_5 \cdot T^5 - k_4 \cdot T^4 + \dots + k_1 \cdot T + \chi_0 & T < T_s \\ \chi_{liq} & T \geq T_s \end{cases} \quad (31)$$

$T_s$  bezeichnet die Schmelztemperatur. Die Koeffizienten  $k$  sowie der Konstantwert  $\chi_0$  im oberen Polynom sind materialspezifische Größen, welche tabellierten Werken entstammen [MAR05; CHA10]. Die Energieeinkopplung der Laserwelle in das Substrat lässt sich mit Hilfe von Gleichung (30) beschreiben:

$$q_L = 2 \cdot I_0 (1 - \mathfrak{R}) \cdot e^{-ay} \cdot (I(x) + 1) \cdot e^{-\frac{(t - 5t_p)^2}{\sigma}} \quad (32)$$

Die im Exponenten auf der rechten Seite vorkommende Variable  $\sigma$  ist definiert als:

$$\sigma = \frac{t_p}{2\sqrt{2 \ln 2}} \quad (33)$$

$t_p$  steht für die Halbwertsbreite der Pulsdauer. Bei dem ersten Teil des Terms auf der rechten Seite von (30) handelt es sich um die Berechnung des allgemeinen Abklingverhaltens der Anfangsintensität  $I_0$  durch Absorptionsvorgänge. Ebenso fließt hier der Reflexionsfaktor  $R$  mit ein. Der zweite Teil des Produkts beschreibt schließlich die Formung der Intensitäts-

verteilung durch (20) und deren direkte Kopplung an die zeitabhängige Entwicklung des gaußförmigen Laserpulses. Die volumenbezogenen Wärmedichten  $q_s$  und  $q_v$  werden wie folgt berechnet [LAS06]:

$$q_s = \rho \cdot Q_s \frac{\partial}{\partial t} \left[ \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left\{ \frac{T - T_s}{\Delta T_{0s}} \right\} \right] \quad (34)$$

bzw.:

$$q_v = \rho \cdot Q_v \frac{\partial}{\partial t} \left[ \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left\{ \frac{T - T_v}{\Delta T_{0v}} \right\} \right] \quad (35)$$

Die Differenz  $\Delta T_{0s,v}$  steht für den Temperatursprung von fester zu flüssiger bzw. gasförmiger Phase. Diese Stufe dient als Filter zur Unterdrückung kleinster Temperaturschwankungen. Ihr Einsatz ist erforderlich, um die Phasenübergänge numerisch einwandfrei vollziehen zu können. Die angenommene Differenz für die Kalkulationen lag bei 10 K. Die Skizze in Abb. 18 zeigt den angenommenen Schichtenaufbau mitsamt zugrunde gelegtem Bezugssystem. Die Zweiteilung der dünnen Metallschicht berücksichtigt die um mehrere Größenordnungen dickere Glasschicht indem sie eine höhere Knotendichte im Dünnsfilm etabliert.

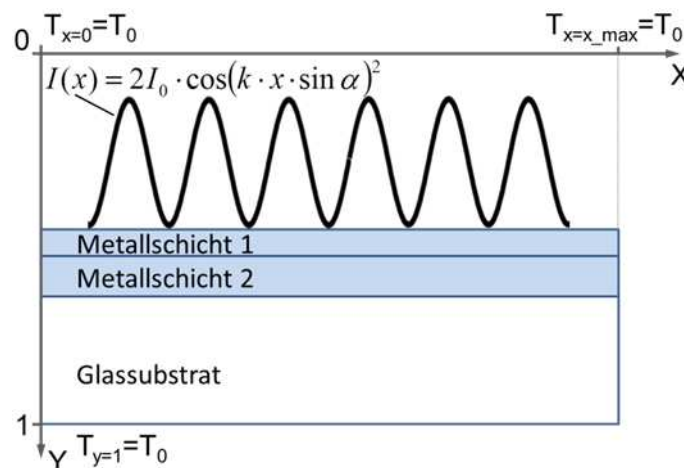


Abb. 18 Anordnung des simulierten Schichtenaufbaus nebst Randbedingungen und Bezugskoordinatensystem.

Diese Maßnahme führt zu einer höheren Auflösung der Berechnung im Randbereich des Substrats. Als allgemeine Bedingungen wurden folgende Voraussetzungen angenommen:

1. Die Temperatur außerhalb des Interferenzfeldes und an den Rändern des Substrats entspricht der konstanten Ausgangstemperatur  $T_0$ .
2. Das Modell ist isoliert, d.h., es berücksichtigt keine Wärme(verlust)ströme durch Strahlung, Materialabtrag oder Verdampfung. Aufgrund der nicht vernachlässigbaren Wärmetransportkapazität letztgenannter Konvektionsströme ist die Wärmeverteilung maximal bis zum Erreichen des Verdampfungspunkts als repräsentativ anzusehen.
3. Interne Materialverschiebungen und Konvektionsflüsse finden ebenfalls keine Berücksichtigung.
4. Das Querschnittsprofil der Energieverteilung des simulierten Laserstrahls ist gaußförmig.

### 3.3 EXPERIMENTE UND VERSUCHSANORDNUNGEN

#### 3.3.1 Verwendete Lasersysteme

Für die nachfolgend beschriebenen Versuche standen zwei verschiedene Lasersysteme zur Verfügung, deren Eigenschaften und Parameter in Tabelle 1 aufgeführt werden. Bei dem QuantaRay Laser handelt es sich um das leistungsstärkere Gerät von beiden. Der Strahl wies eine Multimode-Charakteristik auf und betrug im Durchmesser 7,8 mm. Das Lasersystem des Helmholtz-Zentrums Dresden Rossendorf (HZDR) arbeitete mit Gaußstrahl-Charakteristik bei einem effektiven Strahldurchmesser von 1,5 mm.

Tabelle 1 Auflistung von Betriebsparametern und charakteristischen Eigenschaften der bei den Experimenten verwendeten Laserquellen.

Parameter	QuantaRay	HZDR-PS
Pulsdauer	6 ns	35 ps
Wellenlänge	1064 nm	1046 nm
Max. Pulsenergie	25 J	25 mJ
Max. Repetitionsrate	10 Hz	10 Hz
Strahlprofil/Qualität	$M^2=1,15$	$M^2=1,05$
Lasertyp	Nd:YAG, blitzlampengepumpt	Yb:YAG, diodengepumpt

#### 3.3.2 Vorgehensweise zur Bestimmung der Ablationsschwellwerte

Den ersten Teil der Laborexperimente bildeten die Testreihen zur Ermittlung des Ablationsschwellwertes. Der Strahl aus einer Laserquelle wird durch eine Sammellinse geleitet, so dass der Fokus auf dem Dünnschichtsubstrat liegt. Das Testobjekt befindet sich dabei auf einem in drei Raumrichtungen verschiebbaren Präzisionstisch mit computergesteuertem Achssystem. Beginnend bei maximaler Laserpulsenergie wurden nun Einzelpulse ausgelöst. Nach jedem Puls wurde das Substrat um einen definierten Abstand von 600  $\mu\text{m}$  in x-Richtung verschoben und die Pulsenergie um 5 % gesenkt. Auf diese Weise entstand in der oberen Substratschicht eine Reihe von Ablationskratern, deren Durchmesser sich mit fallender Pulsenergie verringerte. Die theoretischen Grundlagen für das weitere Vorgehen zur

Auswertung wurde bereits in Abschnitt 2.5.1 geschildert. Mittels Lichtmikroskop werden die Durchmesser der durch den Laserbeschuss entstandenen Abtragskrater vermessen. Die gewonnenen Werte werden quadriert und über der Pulsenergie aufgetragen (siehe Gleichung (19)). Die gesuchte Größe  $\omega_0$  lässt

$$\text{chung (19) } D^2 = 2w_0^2 \ln\left(\frac{E_p}{E_{Abl}}\right) \quad (19)).$$

sich aus dem Anstieg der gewonnenen Fitgeraden bestimmen, aus deren Schnittpunkt mit der Abszisse auch die benötigte Schwellwertenergie abgelesen werden kann.

Die Kenntnis des Ablationsschwellwertes stellte eine wesentliche Voraussetzung für alle nachfolgenden Versuchsreihen dar, Aufgrund der Schichtdickenabhängigkeit dieser material-spezifischen Größe wurde diese Prozedur mit ns-Pulsen für jeden Typ der zu untersuchen-den Substrate durchgeführt. Im Rahmen von ps-Experimenten wurden ausschließlich 5 und 20 nm dicke Schichten analysiert. Tabelle 2 gibt Aufschluss über die zur Schwellwertcharakterisierung benutzten Probenkörper:

Tabelle 2 Übersicht der durchgeführten Experimente zur Ermittlung der Ablationsschwellwerte in Abhängigkeit von Beschichtungsmaterial, Schichtstärke und Pulsdauer des Lasersystems.

	<b>Pulsdauer des verwendeten Lasers</b>	
<b>Schichtdicke des Substrats [nm]</b>	<b>35 ps</b>	<b>6 ns</b>
<b>5</b>	Aluminium	Aluminium, Kupfer, Chrom, Silber
<b>10</b>		
<b>15</b>		
<b>20</b>	Aluminium, Kupfer, Silber	
<b>25</b>		
<b>40</b>		

### 3.3.3 Laser-Annealing metallischer Dünnschichten

Der nächste Schritt in der experimentellen Abfolge bestand in der Durchführung von Laser-Glühversuchen mit ns-Pulsen bei Energien unterhalb der jeweiligen Material-

Abtragsschwelle. Zu diesem Zweck ersetzt eine zylindrische Sammellinse in der Versuchsanordnung zur Schwellwertbestimmung die zuvor verwendete sphärische Linse. Der so entstehende Linienfokus hatte eine Länge von 5 mm bei einer Breite von rund 220  $\mu\text{m}$ . Die bearbeiteten Substrate verfahren während des Versuches mit gleichförmiger Geschwindigkeit in x-Richtung, so dass die einzelnen Fokus-Spots direkt aneinander grenzen konnten und in ihrer Gesamtheit eine geschlossene quadratische Fläche mit 5 mm Kantenlänge bildeten.

Ziel dieser Experimente war es darzustellen, inwieweit die Laserstrahlung das Material bis zum Erreichen des kritischen Ablationsschwellwertes AS hinsichtlich Schichthaftung und Feinstruktur modifiziert und welchen Einfluss darüber hinaus ein solcher Wärmeeintrag auf die optischen Eigenschaften der Dünnschichten mit sich bringt.

### 3.3.4 Direkte Laserinterferenzstrukturierung

Der überwiegende Teil der Substrate wurde mit der DLIP-Methode bearbeitet, deren Grundlagen bereits in 2.6.3 erläutert worden sind. Für die Versuchsreihen kamen zwei einander ähnliche Aufbauten zum Einsatz, beide basierend auf einem diffraktiven 2x2-Strahlteiler. In Abb. 19 sind die beiden Anordnungen schematisch dargestellt. Das diffraktive optische Element (DOE) besteht aus einer mikrostrukturierten Silikatglasplatte und teilt einen hindurchtretenden Laserstrahl unter einem Diagonalen-Separationswinkel von 19,68 ° in vier äquivalente Teilstrahlen (Abb. 19 zeigt aus Gründen der Perspektive eines von zwei Strahlenpaaren). Um zur für die Erzeugung eines Interferenzvolumens nötigen Strahlüberlagerung zu gelangen, werden die vier separierten Strahlen zuerst parallelisiert. Das erfolgt entweder durch eine Sammellinse, die exakt in Brennweitenabstand vom Strahlteiler positioniert wird (Abb. 19 a) oder mittels eines pyramidenförmigen Prismas (Abb. 19b), dessen Spitzenwinkel in entsprechender Weise mit dem Separationswinkel des DOEs korreliert.

In beiden betrachteten Fällen werden die parallelen Strahlenbündel anschließend durch eine Sammellinse zur Überlagerung gebracht. Der wesentliche Unterschied besteht darin, dass der Strahl bei der Prisma-Linse-Methode (PLM, Abb. 19b) im Überlagerungsvolumen fokussiert vorliegt, während er durch die Linse-Linse-Methode (LLM, Abb. 19a) auf dem Substrat den gleichen Durchmesser hat, wie bei seinem Eintritt in das DOE. Bei der LLM ist darüber hinaus zu beachten, dass beide Linsen exakt dieselbe Brennweite aufweisen und in den dargestellten Abständen voneinander montiert werden müssen, um das gewünschte Verhalten aller Teilstrahlen zu realisieren. Der Überlagerungspunkt befindet sich bei beiden Aufbauvarianten stets in der Brennebene der letzten Linse. Voraussetzungen für einwandfreies



Funktionieren der beiden Methoden sind ein hinreichend kollimierter Strahl und eine größtmögliche Annäherung an die Achssymmetrie während der Montage.

Bei Laserquellen mit Fluenzen in der Größenordnung des Ablationsschwellwertes empfiehlt sich der Einsatz der LLM, da durch den gleichbleibenden Strahldurchmesser die Energiedichte im Überlagerungspunkt nicht zusätzlich erhöht wird. Ist der Laserpuls hingegen von niedriger Energie, so kann die zum Abtrag nötige Fluenz mittels PLM erreicht werden. Beide Methoden erlauben zudem die Variation der Strukturperiode innerhalb bestimmter Grenzen. Da die Periode neben der Laserwellenlänge vom Überlagerungswinkel  $\alpha$  der Teilstrahlen abhängt, muss für beide Aufbauten eine Möglichkeit gefunden werden, um diesen Winkel zu modifizieren. Bei der LLM kann das am durch einen Austausch des Linsensatzes bei gleichzeitiger Anpassung der Linsenpositionen realisiert werden. Unterschiedliche Brennweiten bedingen unterschiedliche Entfernungen der ersten Sammellinse (A) vom DOE, was proportionale Variationen in den Abständen der parallelisierten Strahlen zur Folge hat. Damit verschieben sich auch die geometrischen Gegebenheiten an Linse B, womit es zu der beabsichtigten Modifikation von  $\alpha$  kommt (vgl. Abb. 19a). Die PLM bietet eine komfortablere Möglichkeit zur Variation der Strukturperiode an. Hier muss allein das Pyramidenprisma entlang der optischen Achse verschoben werden, um den gleichen Effekt zu erzielen. Linse 2 bleibt davon unbeeinflusst und behält ihre fixe Position (vgl. Abb. 19b).

Die Grenzen der Variationsmöglichkeiten in Richtung kleinerer Strukturperioden sind einerseits mit dem Durchmesser der Linsen bzw. der Kantenlänge des Prismas gegeben. Auf der anderen Seite kann die Brennweite einer Linse nicht beliebig verkürzt werden. Größere Strukturen dagegen erfordern möglichst kleine Winkel  $\alpha$ , wodurch sich in der Praxis technische Schwierigkeiten bei sehr Erzeugung großer Perioden ergeben. Denn hierfür können Linsen mit sehr langen Brennweiten vonnöten sein, was die Längendimensionen des Versuchsaufbaus deutlich erhöhen würde.

Eine weitere Einschränkung besteht in dem minimal möglichen Abstand, den der Strahlteiler und das Prisma (PLM) bzw. Linse A (LLM) zueinander einnehmen können. Durch Halterungen, Rahmen und Montageelemente lassen sich die jeweils ersten beiden Bauteile des experimentellen Aufbaus nicht beliebig nah zueinander positionieren, so dass es einen minimal realisierbaren Abstand zwischen den vier Parallelstrahlen gibt. Auch diese Limitierung lässt sich mittels sehr langer Brennweiten von Sammellinse B ausgleichen, wodurch dem Bereich der Strukturperioden wiederum technische Grenzen gesetzt werden.

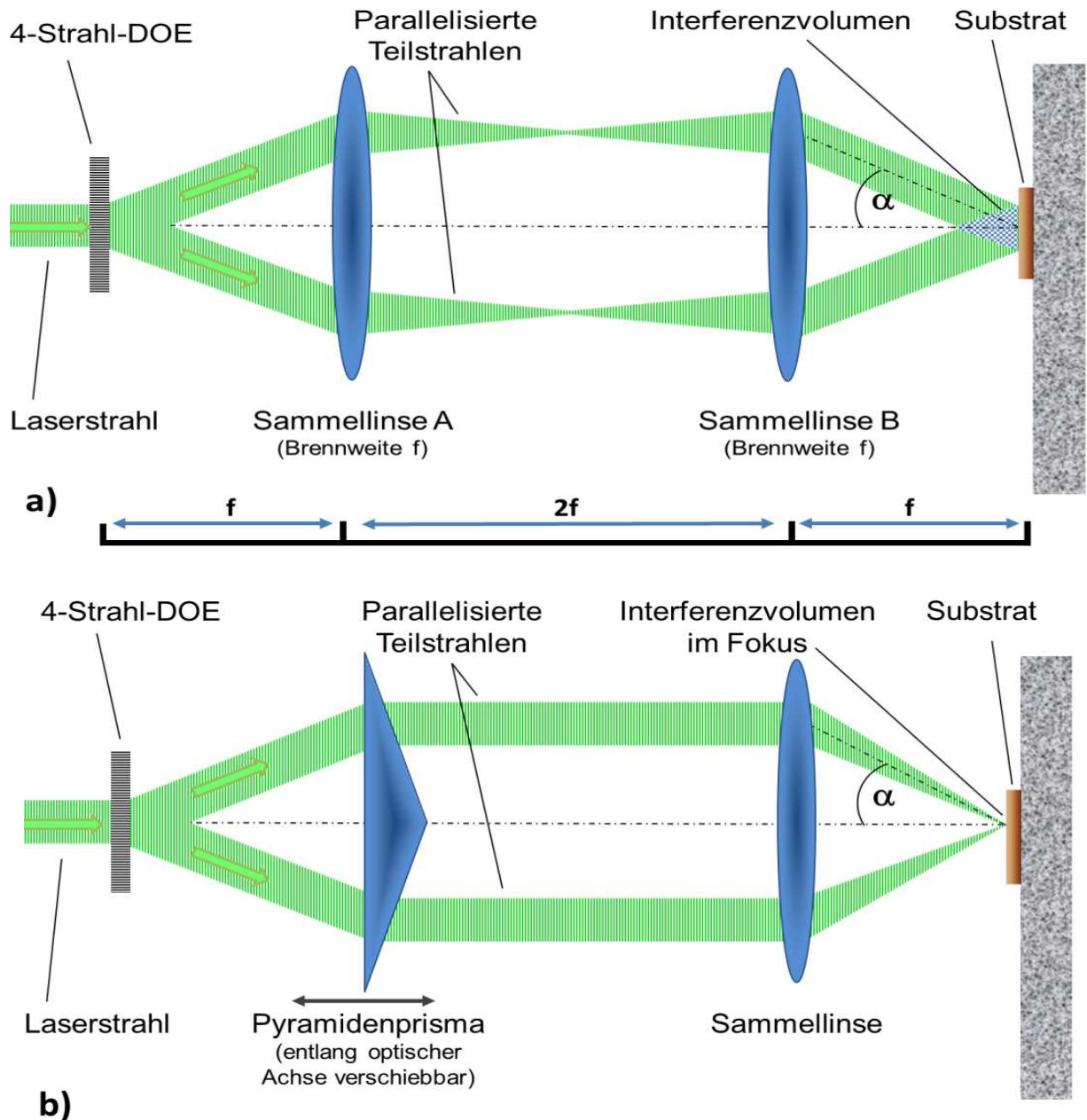


Abb. 19 Darstellung von Linse-Linse-Methode (LLM) (a) und Prisma-Linse-Methode (PLM) (b). Während die Abstände der Komponenten zueinander in a) konstant bleiben müssen, kann das Prisma in b) frei verschoben werden. Dadurch ändert sich die Entfernung der Parallelstrahlen zueinander und damit auch der Winkel  $\alpha$ , wodurch die Strukturperiode entsprechend (21, 22) beeinflusst wird. Um die Periode in a) zu verändern, muss das Linsenpaar gegen ein anderes mit entsprechend angepasster Brennweite getauscht werden.

Aufgrund der geringen Größe des Laserspots – das Interferenzvolumen hat, je nach verwendeter Methode, einen Durchmesser zwischen  $\approx 25 \mu\text{m}$  bis maximal  $5 \text{ mm}$  – mussten die Flächen der Substrate sequentiell mit mehreren Laserpulsen belegt werden, um das gesamte zu strukturierende Areal zu bearbeiten. Dieser Vorgang wird als *stitching* bezeichnet. Das Substratplättchen wurde dazu von einem Präzisions-Achssystem in X- und Y-Richtung verschoben. Die Bewegung war mit der Repetitionsfrequenz des Lasers synchronisiert und

erfolgte jeweils zwischen zwei Pulsen. Mittels Verschiebung in Richtung der Z-Achse ließ sich die gewünschte Position des Überlagerungsgebietes relativ zur Substratoberfläche einstellen. Für die Experimente im ns-Pulsregime wurde ausschließlich die LLM verwendet. Die einstellbaren Perioden lagen bei diesem System im Intervall von 1,6–4,9  $\mu\text{m}$ . Aufgrund der relativ geringen Pulsenergie des HZDR-PS wurde für die Versuche mit ps-Pulsen die PLM angewandt. Hierbei konnten Strukturperioden zwischen 1,9–5,3  $\mu\text{m}$  eingestellt werden.

### 3.3.5 Übersicht der verwendeten Dünnschichtsubstrate

Für diese Arbeit wurden in erster Linie dünne Schichten der Metalle Aluminium, Chrom, Kupfer und Silber betrachtet. Die Substrate bestanden aus 1 mm dickem Floatglas, das im PVD-Verfahren jeweils mit sechs verschiedenen Schichtdicken (5, 10, 15, 20, 25 und 40 nm) bedampft wurde. Die Substratplättchen hatten eine quadratische Form mit einer Kantenlänge von 2,5 cm. Die Abscheidung der Metallfilme erfolgte im Vakuumbedampfungsverfahren mit elektrisch beheiztem Schiffchentiegel. Als Ausgangssubstrate dienten quadratische Glasscheiben von 150 mm Kantenlänge, die im Anschluss an den Bedampfungsprozess zu den oben beschriebenen quadratischen 1"-Probenkörpern zerschnitten wurden.

In einem zusätzlichen Arbeitsschritt erfolgte die Strukturierung zweier unterschiedlicher Arten von Mehrschichtelektroden (*Multilayer-E.*). Deren Grundsubstrat wurde ebenfalls von quadratischem, 1 mm starkem Floatglas mit 1" Kantenlänge gebildet. Der Aufbau gliederte sich in drei Schichten, deren unterste in beiden Fällen aus einem 3 nm starken Film des Haftvermittlers  $\text{MoO}_3$  bestand. Im Anschluss daran folgte entweder eine Lage Aluminium (3 nm) oder Chrom (1 nm). Als abschließende Deckschicht wurden jeweils 15 nm Silber abgeschieden. Zur Kennzeichnung dieser Multilayer-Elektroden wird im weiteren Text folgende Kurzform verwendet werden:



Die in Klammern gesetzten Werte entsprechen den jeweiligen Schichtstärken in nm.

### Substrate für Annealing-Versuche

In Abb. 20 ist die Matrix der in den Annealing-Versuchsreihen bearbeiteten Proben dargestellt. Jedes Einzelsubstrat erhielt dabei eine Unterteilung in vier gleichartige quadratische Felder von 10 mm Kantenlänge, die im Zuge des Experiments mit Laserfluenzen unterhalb der Ablationsschwellwerte bestrahlt wurden. Die Staffelung der Energiedichten reichte dabei

von 33 % des für die jeweilige Schichtdicke und das entsprechende Material ermittelten Schwellwertes über 50 %, 75 % bis hin zu 10 % unterhalb der Abtragsgrenze.

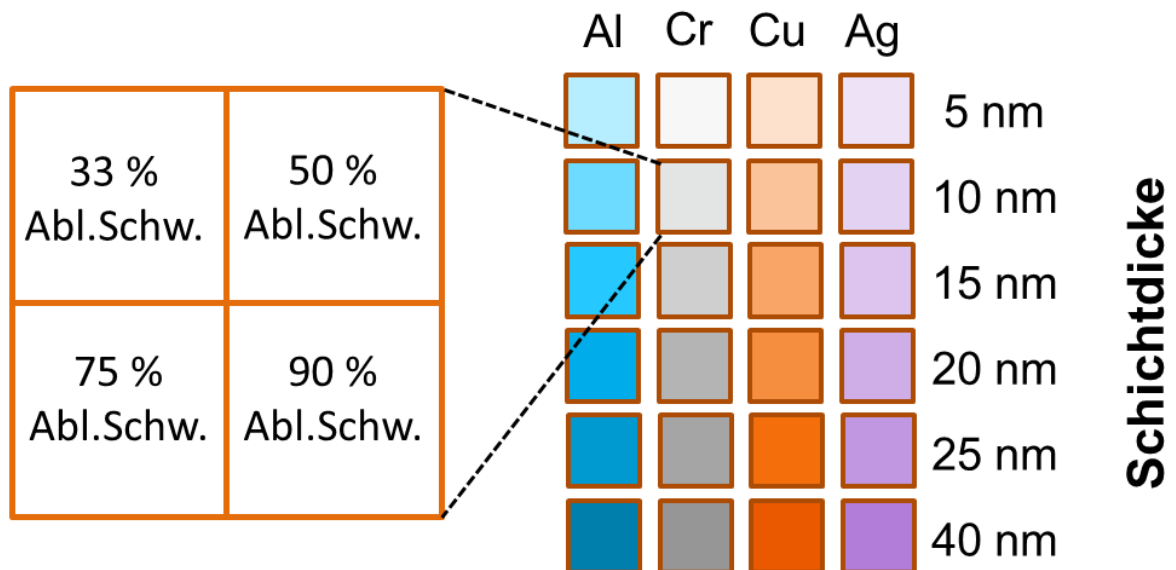


Abb. 20 Darstellung der in den Annealing-Versuchen bestrahlten Materialien in Form einer Matrix. Die Vergrößerung auf der linken Seite zeigt die Verteilung der Fluenzabstufungen auf vier quadratische Einzelfelder.

Die Annealing-Versuche beschränkten sich auf Bestrahlungen mit Pulsdauern von 6 ns.

### Substrate für DLIP-Versuche

Eine ähnlicher Vorgehensweise gab es auch bei den DLIP Versuchen, mit dem Unterschied, dass hier drei Matrizen gleicher Gliederung existieren, da jeweils drei unterschiedliche Strukturperioden (1,7 / 2,7 / 4,7  $\mu\text{m}$ ) erzeugt wurden. Abbildung Abb. 21 soll dies verdeutlichen. Die dargestellte Matrix bezieht sich wiederum auf Experimente mit Laserpulsen von 6 ns Dauer. Im Anschluss an die Auswertung der Experimente mit ns-Pulsen erfolgte die Auswahl der Metalle Aluminium, Kupfer und Silber für weiterführende Experimente im ps-Regime. Es wurden hierbei Schichtdicken von 5 nm (nur Aluminium) und 20 nm (Aluminium, Kupfer und Silber) bearbeitet.

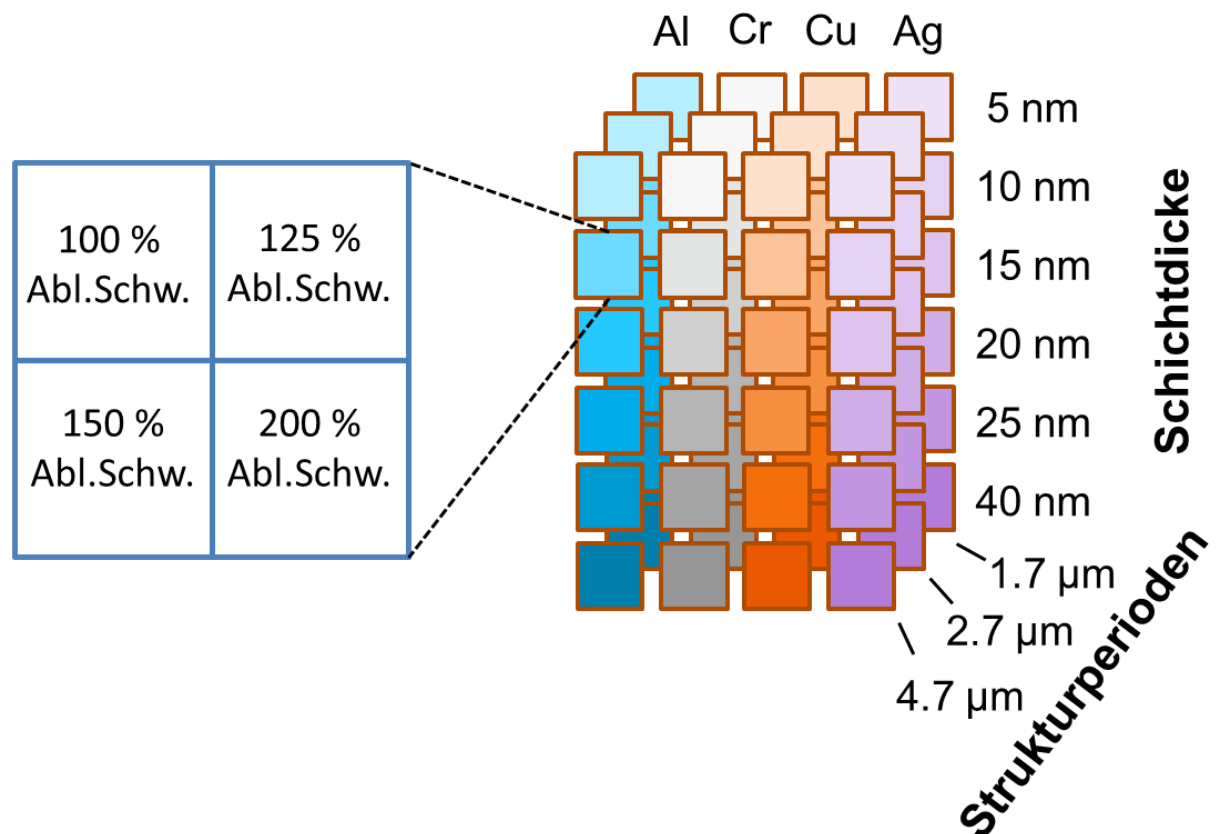


Abb. 21 Matrix der in den DLIP-Versuchen strukturierten Dünnschichtelektroden. Die beispielhafte Vergrößerung auf der linken Seite zeigt schematisch die Verteilung der Pulsintensitäten auf vier quadratische Einzelfelder gleicher Größe. Bei den Fluenzen handelt es sich um entsprechende Vielfache der in den Vorversuchen ermittelten Werte.

Als Strukturperiode wurde  $\Lambda=2,0 \mu\text{m}$  festgelegt, da sie die kleinste technisch realisierbare Periode darstellte und hinreichend nah an  $\Lambda=1,7 \mu\text{m}$  lag, um die Ergebnisse der Versuchsreihe in qualitativer Übereinstimmung mit denen der vorangegangenen Nanosekunden-Experimente zu vergleichen. Die Strukturierung der Multilayer-Elektroden erfolgte abschließend mit Laserpulsen von 6 ns Dauer und einer Strukturperiode von  $\Lambda=2,5 \mu\text{m}$ .

### 3.3.6 Mess- und Analysemethoden

#### Lichtmikroskop

Zur unmittelbaren Qualitätskontrolle der bearbeiteten Proben fand das Auflichtmikroskop BX41M-LED des Herstellers Olympus Verwendung. Das Gerät erreicht einen maximalen Vergrößerungsfaktor von 1500 und verfügt über eine angeschlossene CCD-Kamera, mit deren Hilfe sich die Aufnahmen direkt an einen Computer übertragen lassen. Die dort installierte Software ermöglicht das direkte Speichern mikroskopischer Aufnahmen sowie das automatische Einfügen der zugehörigen Maßbalken.

## Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Die hochauflösende Visualisierung der Probenoberfläche und Analyse der topographischen Parameter wurden an einem Rasterkraftmikroskop (AFM) durchgeführt. Das Modell JSPM-5200 des Herstellers JEOL besitzt ein Tiefenauflösungsvermögen von  $\approx 0,5$  nm und eine laterale Auflösung von 1 nm, womit es sich zur Charakterisierung sehr dünner Schichten eignet. Gemessen wurde ausschließlich im Wechselstrommodus (AC-AFM), bei dem ein Ultraschall-Aktuator die Messspitze in hochfrequente Schwingungen versetzt. Abb. 22 zeigt eine schematische Skizze zur Funktionsweise des AFM. Die Probe wird auf einem Tisch in Rasterbahnen unter der Messspitze entlanggeführt. Verändert sich dabei die Höhe der Proben topographie, so variiert damit auch der Einfluss der atomaren Oberflächenkräfte auf den Cantilever, was zu Schwankungen in dessen Oszillationsfrequenz führt. Ein interner Regelkreis steuert diesen Abweichungen gegen und versucht, die Grundfrequenz wiederherzustellen. Die dabei gemessene Differenz zur Ausgangsfrequenz wird als Höhenmesswert aufgezeichnet. Am Ende eines Scans wird aus allen in der quadratischen Erfassungsmatrix vorliegenden Messwerten das Profilbild errechnet. Die spezifischen während der Scans verwendeten Feineinstellungen unterscheiden sich von Messung zu Messung teilweise erheblich, da sie einerseits vom verwendeten Schichtmaterial, dessen Flächenwiderstand und der Oberflächenrauheit abhängen. Jede erstellte Analysedatei enthält einen kompletten Informationsdatensatz der benutzten Parameter. Die Dateien befinden sich im Anhang dieser Dissertation. Die umfangreiche Auswertungssoftware des Messgerätes erlaubt sowohl die Ausgabe von 3D-Darstellungen als auch die Vermessung komplexer Topographien, was unter anderem Profiltiefenmessungen sowie Oberflächen- und Volumina-Analysen einschließt.

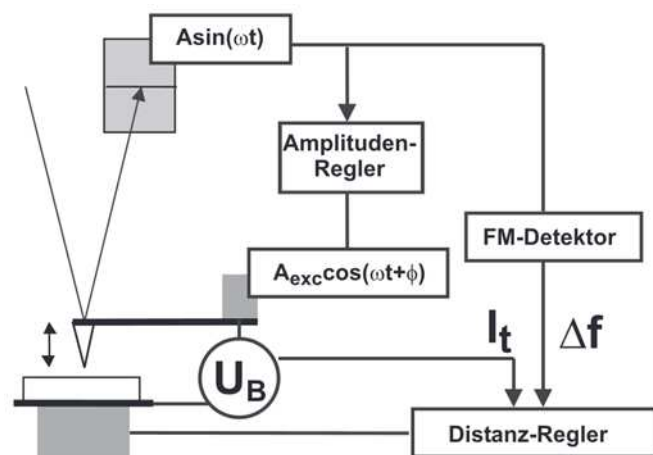


Abb. 22 Beispielhafte Darstellung des Aufbaus eines AFM-Systems für Messungen im non-contact-mode. [OST02]

## Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Zur Analyse von Rekristallisationsvorgängen wurden von ausgewählten Dünnschichtproben REM-Aufnahmen angefertigt. Dazu kamen zwei unterschiedliche Geräte zum Einsatz:

- XL30 ESEM-SEG Hersteller: Philips
- NEON 40ESB (FIB) Hersteller: Carl Zeiss Microscopy GmbH

Bei letzterem handelt es sich um ein hochauflösendes Elektronenstrahlmikroskop mit angeschlossener Schnitteinrichtung auf Basis eines fokussierten Ionenstrahls. Die damit ausgeführten Schnitte sollten zusätzlichen Aufschluss über die tatsächliche Strukturtiefe und den Zustand der Beschichtung nach der Laserstrukturierung geben. Jedes Substrat wurde mit 2500-, 10.000- sowie 30.000-facher Vergrößerung untersucht. Der Kippwinkel des Probenstischs aus der senkrecht zum Elektronenstrahl verlaufenden Ebene betrug 30°. Die ausgeführten Schnitte hatten eine Länge von rund 15 µm bei einer Schnittbreite von 2 µm.

## Fotospektrometer und gewichtete optische Analyse

Zur Analyse der optischen Charakteristika von lasergeglühten und DLIP-strukturierten Proben diente das halbautomatische Fotospektrometer Shimadzu UV-3100//MPC-3100. Das Wellenlängenintervall lag zwischen 300–800 nm, weil dieser Bereich einerseits das komplette dem Menschen sichtbare Spektrum einschließt (OLED-Kriterium) und er andererseits den für Solarzellen wichtigsten Abschnitt des Sonnenspektrums darstellt [STE92; WÜR09].

Nach der Messung aller Werte von direkter und totaler Transmission wurden die einzelnen Datensätze am Sonnenspektrum AM1.5 [AST12] gewichtet. Dabei fand folgende Formel Anwendung:

$$T_{\text{gs}} = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} s(\lambda) T(\lambda) d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} s(\lambda) d\lambda} \quad (36)$$

Hierbei steht S für das solare Strahlungsspektrum, T für die gemessenen Transmissionswerte des Substrats und  $T_{\text{gs}}$  für den am gesamten Sonnenspektrum gewichteten Transmissionswert der Probe. Diese Methode hat den Vorteil, die während der spektroskopischen

Messungen angefallene Datenmenge erheblich zu reduzieren. Genauer wird darauf unter Abschnitt 4.6 eingegangen. Die Abb. 23 zeigt ein Diagramm mit den Verläufen der beiden spektralen Bestrahlungsstärken AM 0 und AM 1.5. in Abhängigkeit von der Lichtwellenlänge. Dabei wird für AM 0 die Strahlungsintensität der Sonne auf Höhe der Erdbahn ohne atmosphärische Abschwächung angegeben. AM1.5 bedeutet, dass unter einem Zenitwinkel von  $48,2^\circ$  einfallende Licht muss 1.5 Atmosphärendicken durchqueren, bevor es den Boden erreicht. Dadurch kommen spektrale Verschiebungen und Dämpfungseffekte zum Tragen [MER11].

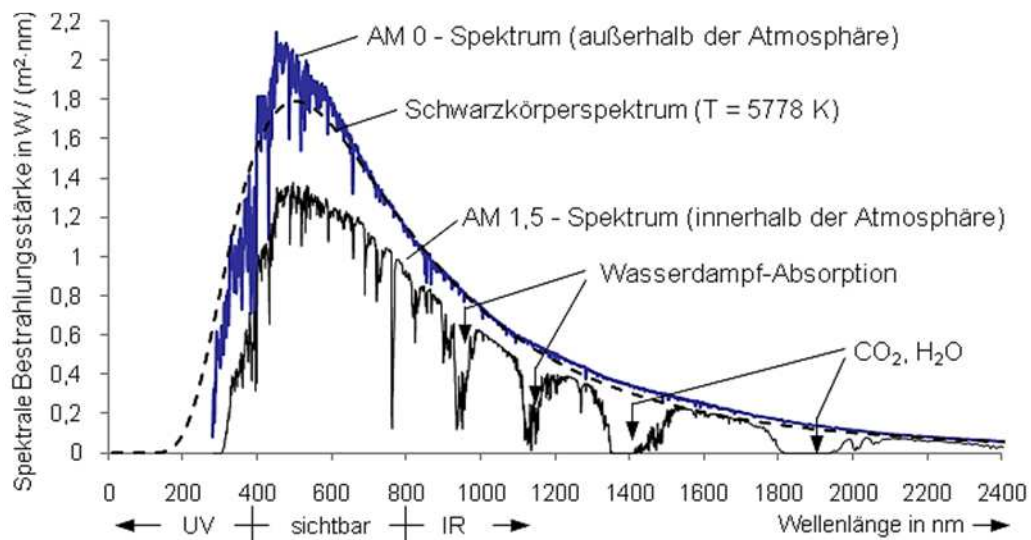


Abb. 23 Darstellung der solaren Strahlungsspektren AM 0 und AM 1.5. Das erstgenannte entspricht der durchschnittlichen außeratmosphärischen Spektralverteilung der Strahlungsenergiedichte auf Höhe der Erdbahn, letzteres berücksichtigt eine Dämpfung durch 1,5 Atmosphärendicken, was einem Sonnenstand im Zenitwinkel von  $48,2^\circ$  [MER11].

## Vierpunktsonde

Der Widerstand eines elektrischen Leiters ergibt sich unter Verwendung des ohmschen Gesetzes allgemein aus dem Verhältnis der Spannung über der vom Strom durchflossenen Strecke (1). Bei der Widerstandsbestimmung dünner Filme muss jedoch der Tatsache einer veränderten Leitergeometrie Rechnung getragen werden. Der Strom breitet sich innerhalb einer Schicht aus, deren Dicke sehr klein ist im Verhältnis zu ihren Kantenlängen. Aus diesem Grund muss die Messmethode zur Ermittlung des elektrischen Widerstands in dünnen Filmen angepasst werden. Hierzu wird die Größe des Schicht- oder Flächenwiderstandes eingeführt:

$$R_{sq} = R \frac{L}{W} \quad (37)$$



L und W stehen für Länge und Breite der Elektrodenfläche, R ist der elektrische Widerstand. Bei der Vermessung quadratischer Flächen wird folglich  $R_{sq}=R$ . Die Einheit des Flächenwiderstands ist  $[\Omega]$ , zur eindeutigen Unterscheidbarkeit wird jedoch in der Literatur meist  $[\Omega_{\square}]$  oder auch  $[\Omega/sq]$  verwendet [KAN14].

Um den Flächenwiderstand der Proben zu bestimmen, stand ein Vierspitzenmessgerät, auch als Vierpunktsonde bezeichnet, zur Verfügung. Das System basiert auf der Vierleitermethode, die Widerstandsmessungen erlaubt, welche unbeeinflusst von der Qualität des Übergangskontaktes zwischen Medium und Messspitze bleiben. Die prinzipielle Funktionsskizze mit Schaltbild ist in Abb. 24 dargestellt. Ein von der Konstantstromquelle erzeugter Strom  $I_{sq}$  fließt unter Überwindung des Leitungswiderstandes  $R_L$  zwischen den beiden äußeren Spitzen durch die zu untersuchende Dünnschicht [JUN12].

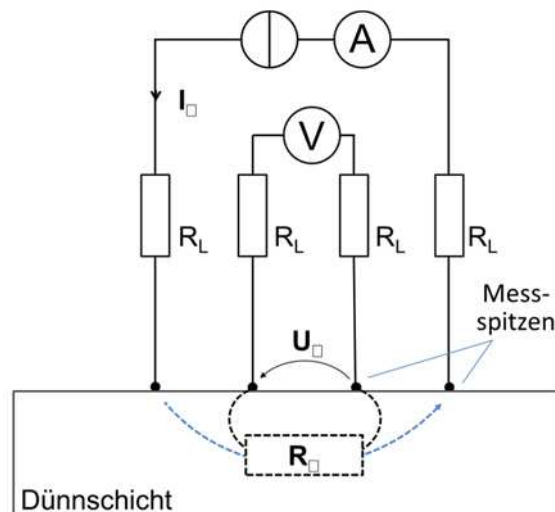


Abb. 24 Darstellung von Schaltplan und Funktionsprinzip einer Messung des Flächenwiderstandes mittels Vierpunktsonde.

Dabei verhält sich die Schicht wie ein Stromdurchflossener Widerstand ( $R_{sq}$ ), über dem die Spannung  $U_{sq}$  abfällt. Diese Spannung wird von den inneren beiden Spitzen abgegriffen. Mit Hilfe des Zusammenhangs

$$R_{sq} = \frac{U_{sq}}{I_{sq}} \quad (38)$$

lässt sich der Flächenwiderstand aus beiden Messwerten berechnen. Der Messkopf wird über einen Hebelmechanismus mit definierter Kraft auf die Probenoberfläche gedrückt. Der Flächenwiderstandswert kann anschließend von der Digitalanzeige des Steuermoduls abgelesen werden. Die Messung wurde pro Feld drei Mal wiederholt, anschließend wurde die

Probe um  $90^\circ$  gedreht und eine weitere Messreihe aufgenommen. Auf diese Weise konnte sichergestellt werden, dass der Widerstandswert nicht von der Strukturorientierung abhängt. Außerdem wurden zufällige Messfehler weitgehend ausgeschlossen. Bei den Untersuchungen erfolgte die Aufnahme der Widerstandswerte stets im mittleren Bereich des jeweiligen Messfeldes.

## 4 AUSWERTUNG UND DISKUSSION

### 4.1 ERMITTLUNG DER ABLATIONSSCHWELLWERTE

#### 4.1.1 Ablationsschwellwerte bei Nanosekunden-Pulsen

Die Vermessung der Ablationskrater erfolgte mit Hilfe derselben PC Software, mit der auch die lichtmikroskopischen Aufnahmen in Dateiform gespeichert wurden. Die Darstellungen in Abb. 25 zeigen zwei verschiedene Beispiele für mögliche Charakteristiken der Abtragsareale. Bei der Vermessung war zu beachten, dass sich um die meisten der Krater ein Rand ausgebildet hatte, der durch eine Kombination von Schmelzeablagerung und konduktivem Wärmeeinfluss zustande kam. In Abhängigkeit vom Schichtmaterial ist diese Korona entweder regelmäßig ausgebildet (Abb. 25 a), oder sie weist eine unscharfe, mäandernde Begrenzung auf (Abb. 25 b). Aus diesem Grund, und wegen der leicht ovalen Kraterform, die der

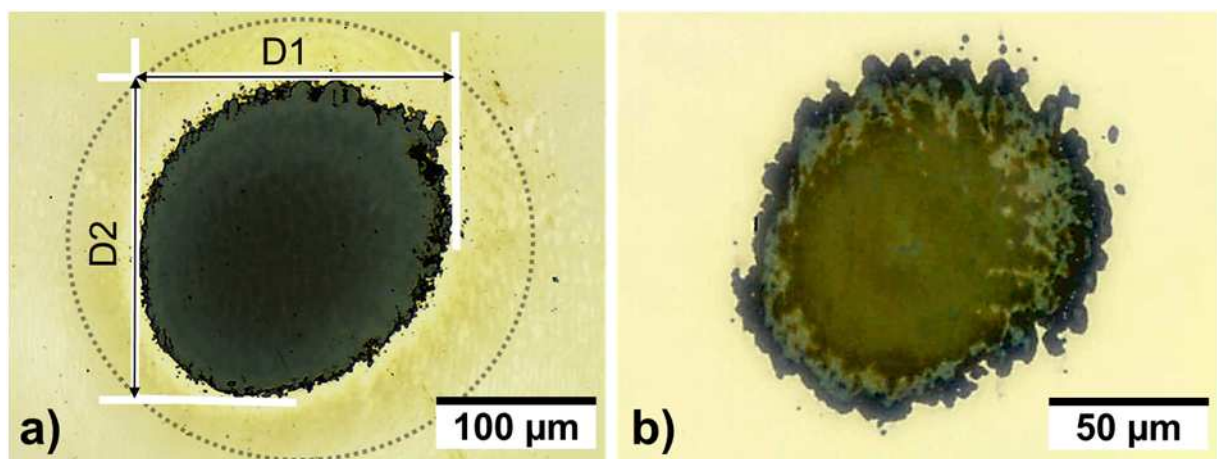


Abb. 25 Zwei Beispiele zur Charakteristik von Ablationskratern verschiedener Materialien: a) Aluminium,  $\delta=25$  nm, b) Silber,  $\delta=15$  nm; Der perforierte Kreis in Bildteil a) umrandet den durch Materialauswurf angehäuften Kraterrand, der durch seine leichte Verfärbung und stellenweise helle Texturen von der umliegenden Schicht zu unterscheiden ist. Bei Abbildungsteil b) handelt es sich um einen Abtragskrater nahe der Ablationsschwelle. Die in a) eingezeichneten Maßlinien beschreiben die für alle Krater angewandte Methode zur Ermittlung des Durchmessers.

Strahlcharakteristik geschuldet ist, waren mehrere Messungen notwendig, um den mittleren Kraterdurchmesser zu erfassen. Zwei beispielhaft eingezeichneten Maßpfeile in Abb. 25a verdeutlichen den prinzipiellen Messvorgang. Der Durchmesser wurde aus dem Mittelwert aller aufgenommenen Messergebnisse berechnet. Da die Krater von Kupfer und Silber zum Teil relativ mächtige Randzonen zu entwickeln, ergaben sich bei diesen Metallen auch die größten Abweichungen bezüglich der linearisierten Kurve. Das ist deutlich an den Feh-

lerwerten in Abb. 26a zu erkennen, die für Kupfer wesentlich höher ausfallen als für Aluminium (vgl. Abb. 26b). Den Diagrammen ist zu entnehmen, dass die Linearisierungen der Messwerte für jedes der beiden analysierten Metalle über alle Schichtdicken nahezu den gleichen Anstieg aufweisen. Dabei gibt es für Aluminium geringere Neigungsabweichungen als für Kupferschichten, was wiederum mit der erhöhten Messgenauigkeit bei letzteren zu begründen ist. Die Differenz, die sich beim Vergleich der Anstiege beider Diagramme untereinander zeigt, findet ihre Begründung in einer geringfügigen Verschiebung des Strahlfokuspunktes in Relation zur Substratoberfläche. Diese Varianz wird jedoch aufgrund der damit einhergehenden Querschnittsveränderung des Strahls wieder ausgeglichen und hat folglich keine Bedeutung. Für die Schichtdicken 5 und 10 nm existieren wenige Messpunkte bei den Metallen Kupfer und Aluminium. Der Grund dafür ist, dass sich ein Materialabtrag wegen geringer Laserabsorption durch die niedrige Schichtstärke dort erst bei relativ hohen Pulsenergien  $> 500 \mu\text{J}$  einstellte. Da die Höhe der Energie durch das Lasersystem technisch limitiert war, konnte folglich nur eine beschränkte Anzahl von Abtragskratern erzeugt werden.

Die entsprechenden Diagramme für Silber- und Chromschichten finden sich in Abb. A1 im Anhang.

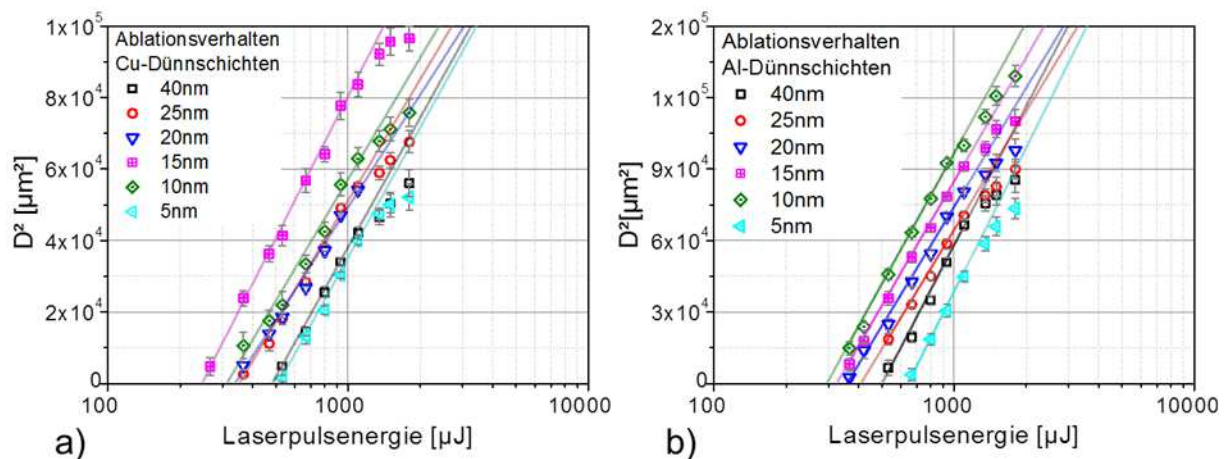


Abb. 26 Darstellung zweier teillogarithmischer Auftragsungen zur Ermittlung des Ablationsschwellenwerts für a) Kupfer- und b) Aluminiumdünnschichten. Die starke Abweichung der Größen von mit hohen Energien erzeugten Kratern liegt in dem durch das Lasersystem limitierten Strahldurchmesser begründet. Ab einer bestimmten Pulsenergie beginnt eine Abweichung vom linearen Verhalten, bis der Kraterdurchmesser schließlich stagniert. Die entsprechenden Messwerte wurden zwar im Diagramm eingezeichnet, flossen jedoch nicht in die Linearisierung ein. Aus Gründen der Lesbarkeit wurde für die beiden Diagramme eine  $\text{Log}_{10}$ -Skalierung der Ordinatenachse verwendet. Die Diagramme für Silber und Chrom finden sich in Abb. A1 im Anhang.

Die Untersuchung von Silber- und Chromschichten ließ keine Aussage zum Schwellwert bei  $\delta=5$  nm zu, da bei diesen Schichtstärken lediglich Modifikationen der Substratoberfläche, jedoch keine Ablationskrater beobachtet werden konnten.

Alle gewonnenen Ergebnisse wurden in einem Diagramm aufgetragen (Abb. 27). Daraus kann entnommen werden, dass die Ablationsschwellen der vier untersuchten Metalle Minima im Bereich zwischen 10–20 nm Schichtdicke aufweisen. Silber und Chrom haben den kleinsten Schwellwert bei  $\delta=20$  nm, während er für Aluminium bei  $\delta=10$  nm und für Kupfer bei  $\delta=15$  nm zu verzeichnen ist. Nach Durchschreiten des Minimums nimmt der Schwellwert für jedes Metall stetig zu, wobei in Richtung abnehmender Schichtdicke ein deutlich steilerer Anstieg zu beobachten ist als in Richtung wachsender Schichtstärken. Diese Minima bilden sich infolge von sinkender Schwellfluenz aufgrund abnehmender Materialstärken einerseits, d.h., dünnere Schichten repräsentieren weniger Material und erfordern daher auch weniger Energie, um aufgeschmolzen oder verdampft zu werden. Andererseits führen abnehmende Metallfilmdicken jedoch zu einer schwächeren Absorption der Laserstrahlung (vgl. (13)). Zwischen diesen beiden Kriterien muss folgerichtig ein Minimum des Ablationsschwellwerts lokalisiert sein.

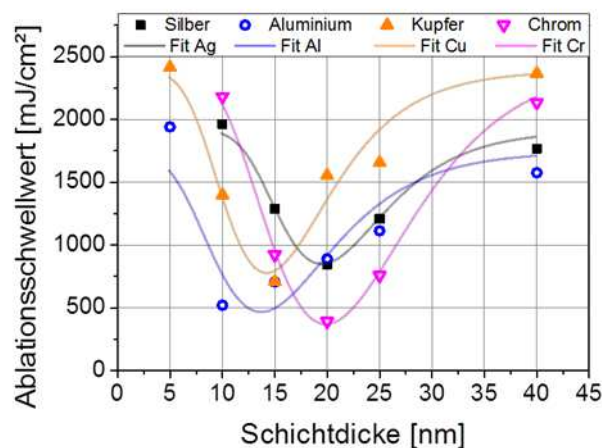


Abb. 27 Auftragung der ermittelten Ablationsschwellwerte als Funktion der Schichtdicke; die Verbindungslinien stellen keinen Funktionsverlauf dar, durch sie soll lediglich das Auge des Betrachters geführt und die Lesbarkeit des Diagramms erleichtert werden. Der minimale Ablationsschwellwert liegt für alle getesteten Metalle zwischen 8–20 nm Schichtdicke. Die Fehler der Messpunkte wurden gemäß der aus den Ablationsdiagrammen abgelesenen Abweichungen und unter Berücksichtigung von Puls-zu-Puls-Energieschwankungen während der Messreihe auf 10 % festgelegt.

### 4.1.2 Ablationsschwellwerte bei Pikosekunden-Pulsen

Für ps-Pulse wurden lediglich die Abtragsschwellwerte von Aluminium, Kupfer und Silber bei  $\delta=20$  nm und zusätzlich der Wert von Aluminiumschichten mit  $\delta=5$  nm Dicke ermittelt. Die gewonnenen Ergebnisse sind in Tabelle 3 aufgetragen. Es ist zu sehen, dass alle Schwellwerte kleiner sind als jene der mit Nanosekunden-Pulsen ablatierten Vergleichsschichten.

Tabelle 3 Auflistung der Ablationsschwellwerte aus der ps-Versuchsreihe.

Substrat	Ablationsschwellwert [ $\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ ]
Aluminium 5 nm	690
Aluminium 20 nm	425
Kupfer 20 nm	605
Silber 20 nm	470

Dieses Phänomen lässt sich damit erklären, dass im Pikosekunden-Regime die gesamte Pulsenergie binnen kürzerer Zeitspanne mit dem Substrat in Wechselwirkung tritt. Dieser räumlich und zeitlich stark konzentrierte Energieeintrag führt zu einem ausgeprägten Schockwellen-Effekt. Durch schnelles Aufheizen der Schichten bis in die Verdampfungszone kann Material explosionsartig vaporisieren. Der Vorgang läuft in so kurzer Zeit ab, dass sich keine oder geringe Wärmeströme durch Wärmeleitung in umliegende Gebiete der Materialoberfläche ausbilden können und somit der Hauptanteil der Laserpulsenergie in Ablationsarbeit übergehen kann. Weiterführende Betrachtungen und numerische Berechnungen zu dieser Problematik finden sich unter Abschnitt 4.2.

## 4.2 CHARAKTERISIERUNG UNBEHANDELTEN DÜNNESCHICHTEN

### 4.2.1 Topographische Eigenschaften unbehandelter Metallschichten

Im Vorfeld der Experimente wurden von allen Metallschichten AFM-Aufnahmen angefertigt, um durch die Strukturierung verursachte Oberflächenmodifikationen aufzeigen zu können. In Abb. 28 sind die unbearbeiteten Oberflächen von allen vier Metallen bei einer Schichtdicke von  $\delta=20$  nm dargestellt. Für Silber (a) ist eine raue Struktur mit feiner und relativ regelmäßi-

ger Körnung zu verzeichnen, während bei Kupfer unregelmäßige streifen- bzw. wellenartige Störungen ins Auge fallen.

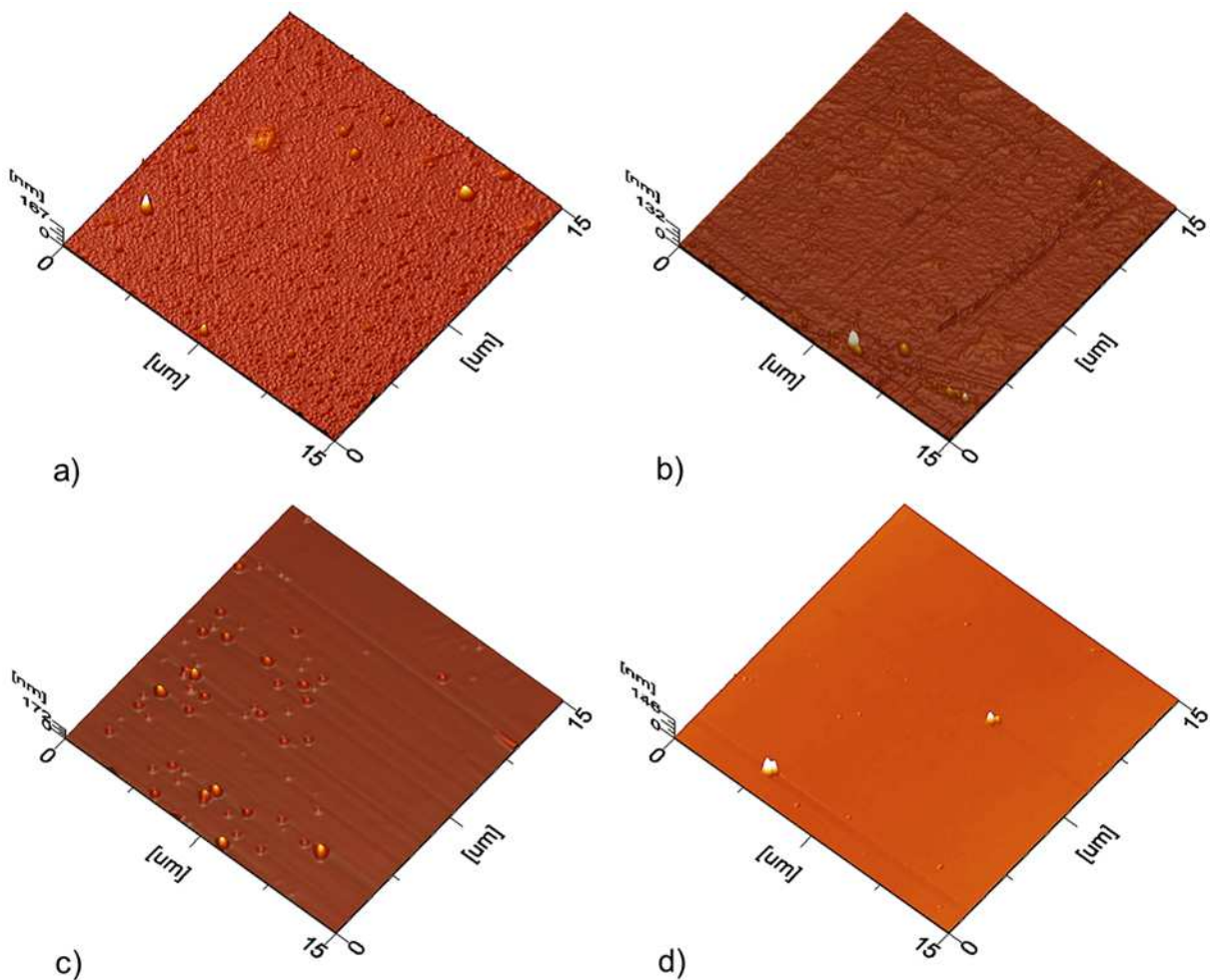


Abb. 28 AFM-Aufnahmen von 20 nm dicken, unstrukturierten Referenzflächen: a) Silber b) Kupfer c) Chrom d) Aluminium. Bei Silber und Kupfer ist die nanoskalige Kornstruktur aus dem PVD-Prozess zu erkennen. Die Feinstruktur von Aluminium und Chrom bewegt sich dagegen in einem so kleinen Skalenbereich, dass sie bei den gewählten Messeinstellungen nicht mehr vom Gerät aufgelöst werden kann. Daher erscheinen beide Flächenareale glatt. Nur auf der Aluminiumschicht zeigen sich mehrere Erhebungen, bei denen es sich um Inhomogenitäten aus dem Abscheidungsprozess handelt.

Chrom besitzt ebenso wie Aluminium eine vergleichsweise glatte Schichtoberfläche, die von vereinzelten Erhebungen unterbrochen wird. Bei diesen kalottenartigen Tröpfchen handelt es sich um festsitzende sporadische Verunreinigungen der Oberfläche, die noch vom PVD-Prozess herrühren und nicht entfernt werden konnten.

## 4.2.2 Optische und Elektrische Eigenschaften unbehandelter metallischer Filme

Totale und diffuse Transmission aller Dünnschichtsubstrate wurden vor Beginn der Experimente im Photospektrometer vermessen. Der Schichtwiderstand wurde anschließend per Vierpunktsonde ermittelt. Die gewonnenen Messdaten sind entweder in den Diagrammübersichten in den Abschnitten 4.3.2 und 4.7 (Referenzdaten des Schichtwiderstands) bzw. als den Referenzpunkte in den Diagrammen zur optischen Analyse in Abschnitt 4.6 dargestellt. Alle dort nicht aufgeführten Messdaten befinden sich in den Diagrammen des Anhangs.

## 4.3 CHARAKTERISIERUNG LASERGEGLÜHTER METALLDÜNN-SCHICHTEN

Im Vorfeld der DLIP-Experimente erfolgte eine Bestrahlung aller Substratvarianten mit ns-Lasereinzelpulsen im Ein-Strahlverfahren bei jeweils vier unterschiedlichen Fluenzen (sog. Annealing). Die Energiedichte orientierte sich an den in Abschnitt 4.1.1 ermittelten Ablationsschwellwerten. Um sicherzustellen, dass die Oberfläche nur modifiziert, aber nicht abgetragen wird, lag der höchste Fluenzwert bei 90 % des Ablationsschwellwertes (AS). Die niedrigste Pulsenergiedichte betrug 33 % AS. Nachfolgend bestimmte der Promovend die optischen Eigenschaften mittels spektroskopischer Messungen sowie den elektrischen Schichtwiderstand per Vierpunktsonde.

### 4.3.1 Optische Eigenschaften lasergeglühter Metallfilme

Resultate zur optischen Charakterisierung der lasergeglühten Metallfilme werden in Abb. 19 präsentiert. Die Zusammenstellung von Messergebnissen von Substraten mit 15 nm Filmdicke zeigt für alle Metalle mit Ausnahme von Silber eine mit der Fluenzhöhe einhergehende Zunahme der Transparenz im Bereich zwischen 2–15 %. Die Lichtdurchlässigkeit der ge-  
glühten Silberschicht nimmt zwischen 500–800 nm Wellenlänge um 10–25 % zu, wobei für die niedrigere Fluenz teilweise etwas größere Transparenzgewinne zu verzeichnen sind (Abb. 29c). Auch ist anhand des Trendverlaufs der totalen Transmission von Silber im Gegensatz zu den übrigen untersuchten Metallschichten eine auffällige Abweichung von der Referenzkurve festzustellen. Während sich deren optische Durchlässigkeit mit steigender Pulsenergie einer über alle Wellenlängen hinweg gleichmäßig ansteigenden Differenz ä-



ßert, entfernen sich die Transmissionskurven bei Silber ab rund 490 nm deutlich von den Vergleichswerten des unbelichteten Substrats .

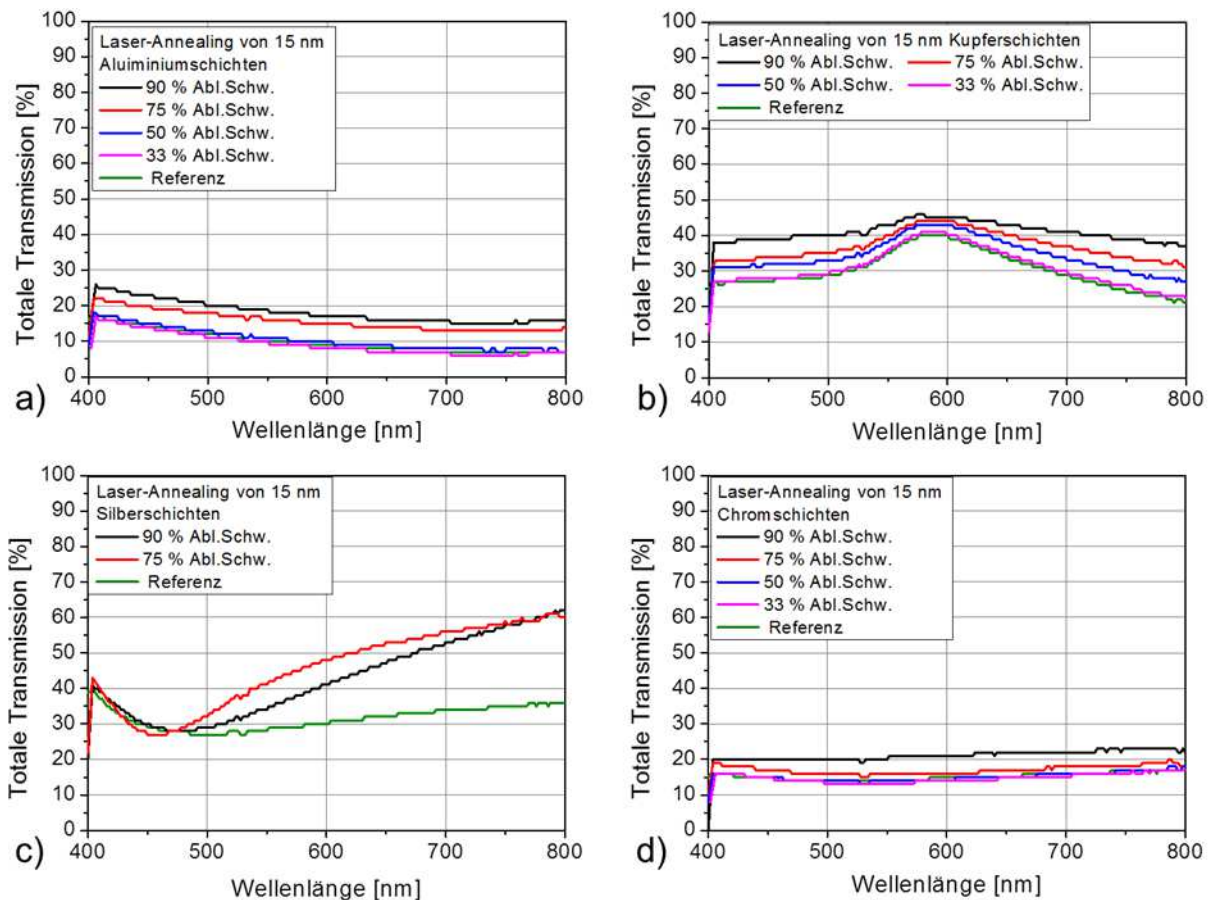


Abb. 29 Resultate der spektrometrischen Analysen von lasergeglühten Dünnschichten mit 15 nm Dicke. Der Wellenlängenbereich betrug jeweils 400-800 nm. Gemessen wurde die totale Transmission von a) Aluminium, b) Kupfer, c) Silber und d) Chrom. Die Übersicht lässt erkennen, dass die Durchlässigkeit bei steigender Fluenz zunimmt, mit Ausnahme von Silber, das ein abweichendes Verhalten zeigt.

#### 4.3.2 Elektrische Eigenschaften lasergeglühter Metallschichten

Die Diagramme in Abb. 30 zeigen die logarithmische Auftragung des Schichtwiderstands lasergeglühter Dünnschichtsubstrate über den Schichtdicken der metallischen Filme. In allen vier Tafeln ist zu erkennen, dass der Widerstand mit zunehmender Laserpulsintensität ansteigt. Für niedrige Fluenzen wie bspw. 33–50 % AS liegen die Leitfähigkeiten sehr nah bei den Referenzwerten, während sich größere Widerstandszunahmen teilweise erst bei 75–90 % AS einstellen. Stellenweise werden die Referenzwerte auch leicht unterschritten, so z.B. bei 10 nm Kupfer, wo der zu  $\Phi=90$  % AS gehörende Widerstandswert  $\approx 20$  % niedriger

liegt als die Vergleichsmessung der unbestrahlten Probe. Auch bei Aluminium treten derartige Unterschreitungen der Referenz auf, so z.B. für Fluenzen  $\leq 75$  % AS zwischen 15–40 nm Schichtdicke. Diese Abweichungen sind mit 1–3 % jedoch wesentlich geringer als der erwähnte Widerstandsprung bei 10 nm Chrom. Daher ist in beiden Fällen von Messungenauigkeiten auszugehen.

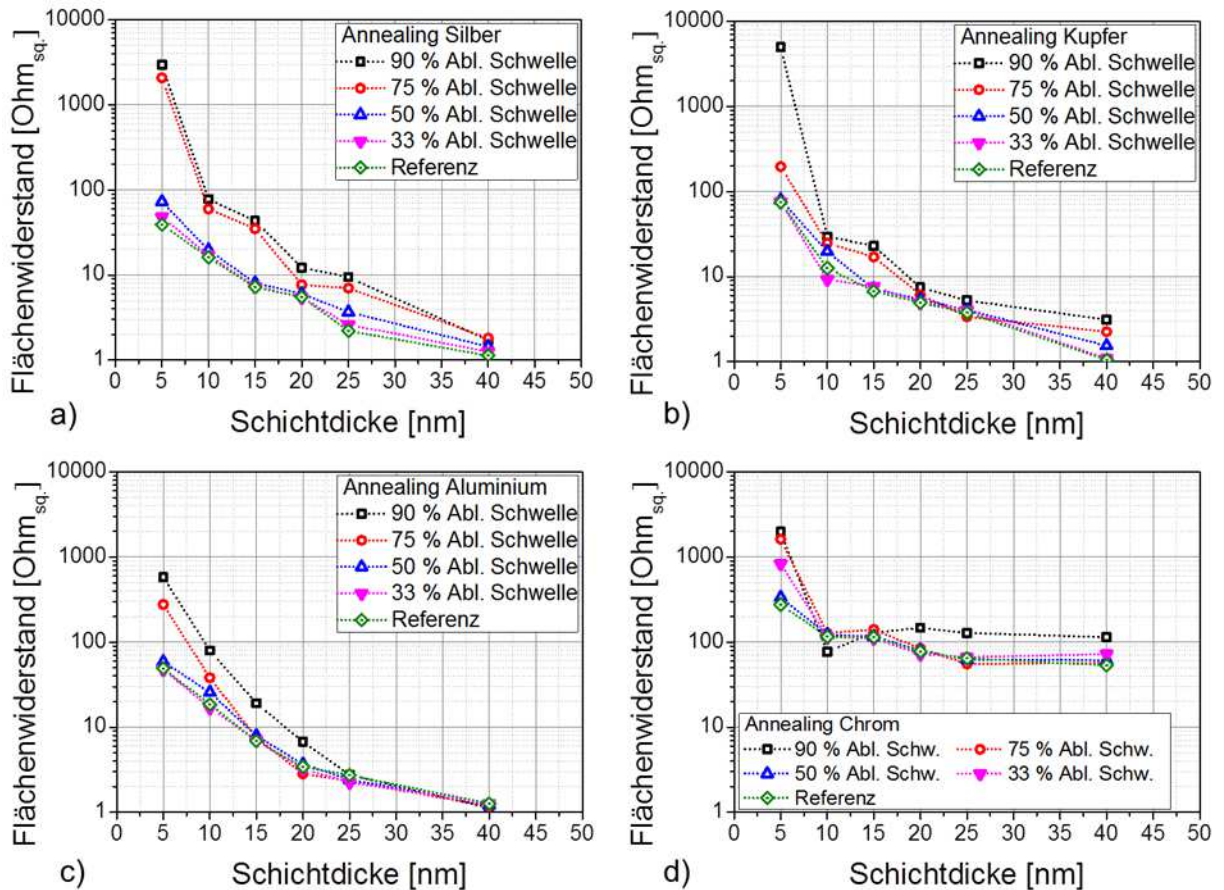


Abb. 30 Auftragungen der Schichtwiderstandsmessungen über der Dicke des jeweiligen Metallfilms nach Annealingversuchen unterhalb der entsprechenden Ablationsschwellwerte für a) Silber-, b) Kupfer-, c) Aluminium- und d) Chromdünnschichten. Speziell Aluminium und Chrom weisen im niedrigen Fluenzbereich ( $\Phi < 90$  % AS) geringe Abweichungen des Schichtwiderstandes von der Referenzmessung auf.

Im Fall der Chromschicht handelt es sich demzufolge um einen zufälligen Messfehler, dem eine Schichtdickenschwankung zugrunde liegt. Die steigenden Widerstandswerte bei zunehmender Pulsenergie werden durch Flüsse im Material verursacht. Die Fluenz reicht nicht dazu aus, Material zu ablatieren, wohl aber, um es für sehr kurze Zeit teilweise oder vollständig zu schmelzen. Aufgrund der linear fokussierten Form des Laserspots geschieht diese Modifikation entlang von Linien mit einer Breite von  $\approx 200$   $\mu\text{m}$ . Dadurch ergeben sich bei Expositionen mit Pulsintensitäten nahe dem Abtragsschwellwert deutliche Schichtdicken-

schwankungen über die gesamte bestrahlte Probenfläche hinweg. Die resultierenden Messwerte zeigen daher auch einen höheren Schichtwiderstand an. Um Richtungsabhängigkeiten auszuschließen, erfolgte die Werteermittlung dabei stets aus dem Durchschnitt von fünf multidirektionalen Messungen.

### **4.3.3 Schlussfolgerungen aus den Annealing-Experimenten**

Zur Entwicklung metallischer Filme mit Transparenzen wie bspw. ITO-basierte Elektroden sie aufweisen, reicht einfaches Laser-Annealing nicht aus. Die in den Experimenten maximal erreichte Steigerung der durchschnittlichen Lichtdurchlässigkeit betrug rund 20 %. Hinzu kommt, dass diese Transmissionserhöhungen ausschließlich mit Fluenzen zu erzielen waren, die zu einer verhältnismäßig starken Anhebung des Flächenwiderstandes der Dünnschichten führten. Aus diesen Gründen traf der Promovend die Entscheidung, reine Annealing-Behandlungen zur Steigerung der Elektrodeneffizienz auszuschließen und die Forschungen stattdessen mit direkter Ablation durch Laserinterferenzmethoden fortzuführen.

## **4.4 ERGEBNISSE DER MODELLRECHNUNGEN**

### **4.4.1 Mathematische Simulation der Interferenzeigenschaften**

Der berechnete Plot für die achsensymmetrische und deviationsfreie Überlagerung von vier Teilstrahlen ergibt eine regelmäßige Energieverteilung über beliebig große Flächen. In Abb. 31a ist ein Teilausschnitt dieses Musters zu sehen. Die Maxima besitzen kegelförmige Gestalt, die allerdings im Bereich mittlerer Energie einen näherungsweise quadratischen Charakter gewinnt. Dabei bleiben die Ecken des Quadrats leicht abgerundet, und auch die Kanten weisen einen minimalen Radius auf. Die Fluenz sinkt in schmalen Zonen zwischen den Maxima vollständig auf null. Abb. 31b dagegen zeigt, wie sich das Interferenzmuster bei gleicher Anzahl von Teilstrahlen, jedoch mit einer Strahldeviationen im Bereich zwischen 0–2,5 % ausprägt. Deutlich ist in der Mitte ein schräg verlaufender Streifen von Strukturen zu erkennen, die den idealen Energieverteilungen in Abb. 31a sehr stark ähneln. Ober- und unterhalb dieses Gebietes erfährt das Interferenzmuster jedoch eine Verzerrung. Es gibt noch wenige und kleinere ausgeprägte Maxima. Außerdem zeigt die Struktur intrinsische Unregelmäßigkeiten, die Moiré-Streifen ähneln. Dies bewirkt, dass es keine zusammenhängende fluenzfreie (blaue) Zone mehr gibt, wie es noch in Abb. 31a der Fall gewesen war. Bezirke ohne Fluenz existieren außerhalb des mittleren Streifens lediglich als vereinzelte runde bis

längliche Inseln. Im Gegenzug sind es nun Gebiete mit höheren bis hohen Fluenzen, die nunmehr ein zusammenhängendes Netz bilden. Für die Darstellung wurde ein beliebiges Bild aus der Simulationsreihe gewählt. Es ließ sich zeigen, dass bei Applikation der gewählten Symmetrieabweichungen stets ähnliche Musterfehler auftreten, so dass Abb. 31b als beispielhaft für alle durchgeführten Modellrechnungen angesehen werden kann. Um zu überprüfen, ob die berechneten Ergebnisse mit experimentell ermittelten Ergebnissen korrelieren, wurde eine Aluminiumschicht von 80 nm Stärke mit 4-Strahl-Interferenz bearbeitet. Als Versuchsaufbau kam die LLM zum Einsatz, Laserquelle war der 6 ns gepulste QuantaRay. Die Probe wurde mit dem Lichtmikroskop analysiert, zwei typische Aufnahmen der DLIP-strukturierten Oberfläche sind in Abb. 31c, d zu sehen. Es besteht große Ähnlichkeit mit dem Ergebnis aus der Modellrechnung (Abb. 31b). Auch hier gibt es diagonal verlaufende Streifen mit fehlerhaft ausgeprägter Struktur. Die Form der Löcher im oberen linken Bildteil ist nicht vollständig rund und entspricht damit ebenfalls weitgehend der Simulation. Mittig sind starke Unregelmäßigkeiten auszumachen; mehrerer Löcher verschmelzen ineinander und die Stegbreite (dunkle Bereiche zwischen den hellen Flächen) variiert sehr deutlich. Diese fehlerhafte Ausprägung des Interferenzmusters setzt sich in Streifenzügen periodisch über die gesamte belichtete Fläche fort (Abb. 31c, d). Die Abweichungen zwischen Simulation und Experiment sind äußerst gering und lassen sich einerseits dadurch erklären, dass im Experiment ein näherungsweise gaußförmiges Strahlprofil verwendet wurde, während die Modellrechnung mit einer idealisierten Top-Hat-Verteilung arbeitet. Andererseits waren die Deviationen im Modell rein willkürliche Annahmen, wohingegen über die minimalen Abweichungen von der Strahlsymmetrie beim experimentellen Aufbau keine gesicherte Angabe getroffen werden kann. Mit der Simulationsreihe konnte belegt werden dass die Stärke der Veränderung des Strahlenverlaufes sich in direkter Weise auf die Art und Ausprägung der Musterfehler im Interferenzfeld auswirkt.

Im folgenden Arbeitsschritt wurde aus den Simulationsmodellen ein beliebiger Teilstrahl entfernt. Die Ergebnisse sind in Abb. 32 dargestellt. Für ideale 3-Strahl-Interferenz weicht das Muster in vor allem hinsichtlich der Form von der 4-Strahl-Überlagerung ab (Abb. 32a. Die Maxima haben eine ovale Ausprägung, auch fehlt ein deutlich abgegrenztes und netzartig zusammenhängendes fluenzfreies Gebiet, wie es in Abb. 31a zu erkennen war. Das Muster, was bei der Überlagerung mit Symmetrieabweichungen entsteht, weist eine leichte Drehung auf Abb. 32b, ist aber ansonsten ebenso regelmäßig wie die ideal-periodische Distribution der Strukturmerkmale in Abb. 32a.



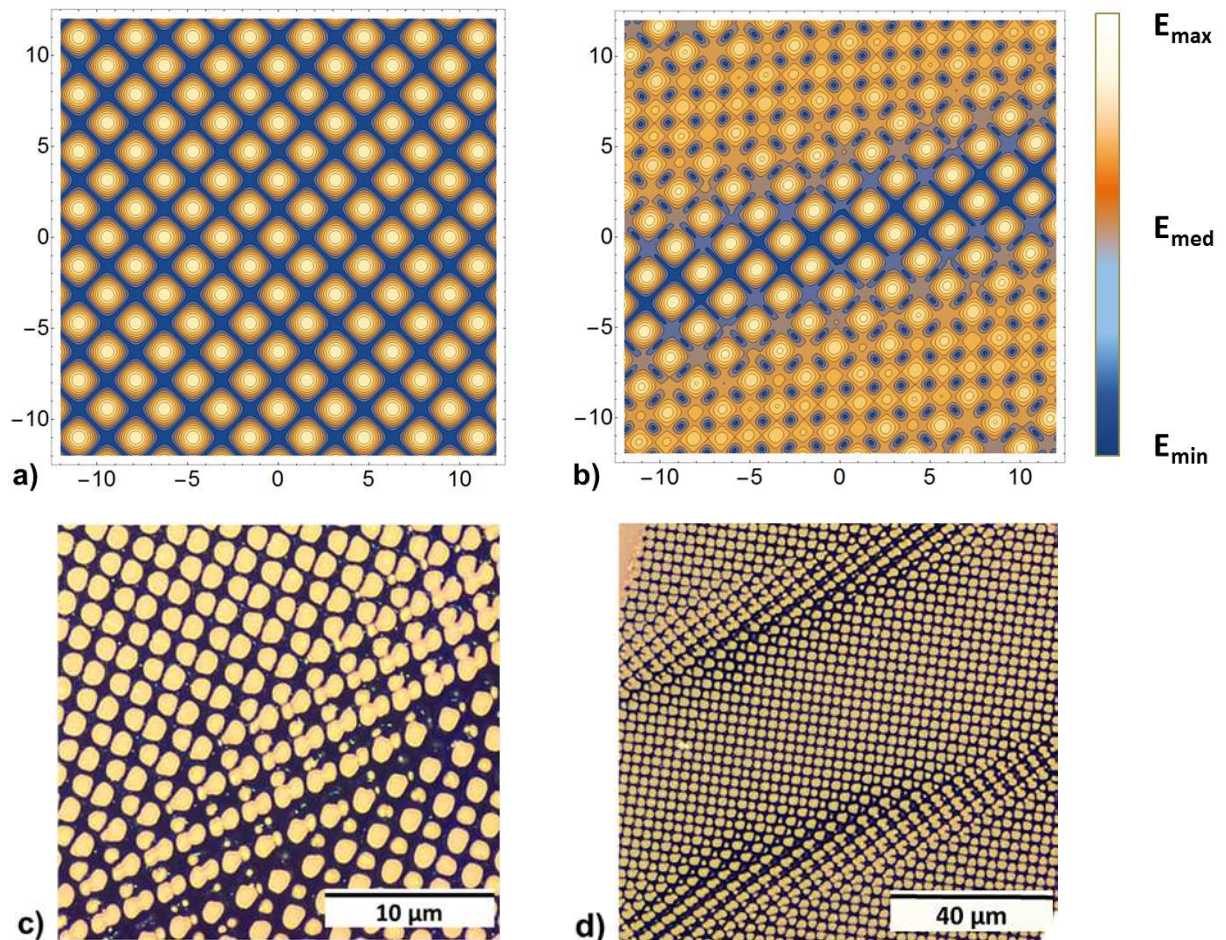


Abb. 31 Darstellung der Ergebnisse aus den Modellrechnungen für 4-Strahlen-Interferenz a) ohne und b) mit Strahlabweichungen von der Achsensymmetrie. Die Farbskala auf der rechten Seite gibt die relativen Werte der Energieverteilung im Interferenzfeld wieder. Im direkten Vergleich dazu zeigen c) und d) unterschiedliche Vergrößerungen einer lichtmikroskopischen Aufnahme, die von einer mit 4-Strahl-Interferenz strukturierten Aluminiumprobe stammt. Die leichten Strahlabweichungen führten auch im Experiment zu fehlerhaften Strukturen, wie sich an den schräg durch das Bild verlaufenden Streifen erkennen lässt. Die Charakteristik der Fehlbildungen korreliert dabei mit der Modellrechnung (b).

Wird wiederum der Vergleich mit der experimentell erzeugten Struktur herangezogen, so fällt einerseits die Gleichmäßigkeit des Lochrasters auf, und andererseits das Vorhandensein ebenso gleichmäßiger Metallverbindungen zwischen den ovalen Löchern (Abb. 32c). Dieser Gegensatz zum Simulationsergebnis kann mit der relativ schwachen Fluenz im Randbereich eines Lochs erklärt werden. Da im Versuchsaufbau für das Experiment ein Strahl ausgeblendet wurde, stand insgesamt weniger Pulsenergie zur Verfügung. Die mathematische Simulation dagegen gewichtet die Energieskala an der der maximal zur Verfügung stehenden Fluenz. Zonen, die im Rechenmodell als energiereich angezeigt werden, erfahren daher im Experiment keinen Materialabtrag, weil die Ablationsschwelle der Aluminiumschicht noch nicht erreicht wurde. Sowohl die Ergebnisse der Simulationen als auch die mikroskopischen

Aufnahmen bestätigen eine fehlerstellenfreie Homogenität des Musters über eine beliebig große kalkulierte bzw. über die gesamte bestrahlte Fläche hinweg. Die Resultate dieser Studie führten zu der Entscheidung, alle weiteren Interferenzversuche auf Basis von 3-Strahl-Experimenten durchzuführen. Damit sollte jede Unwägbarkeit hinsichtlich des Aufbaus, der Strahljustierung und der räumlichen Lageabweichung von Proben in der XY-Ebene ausgeschlossen

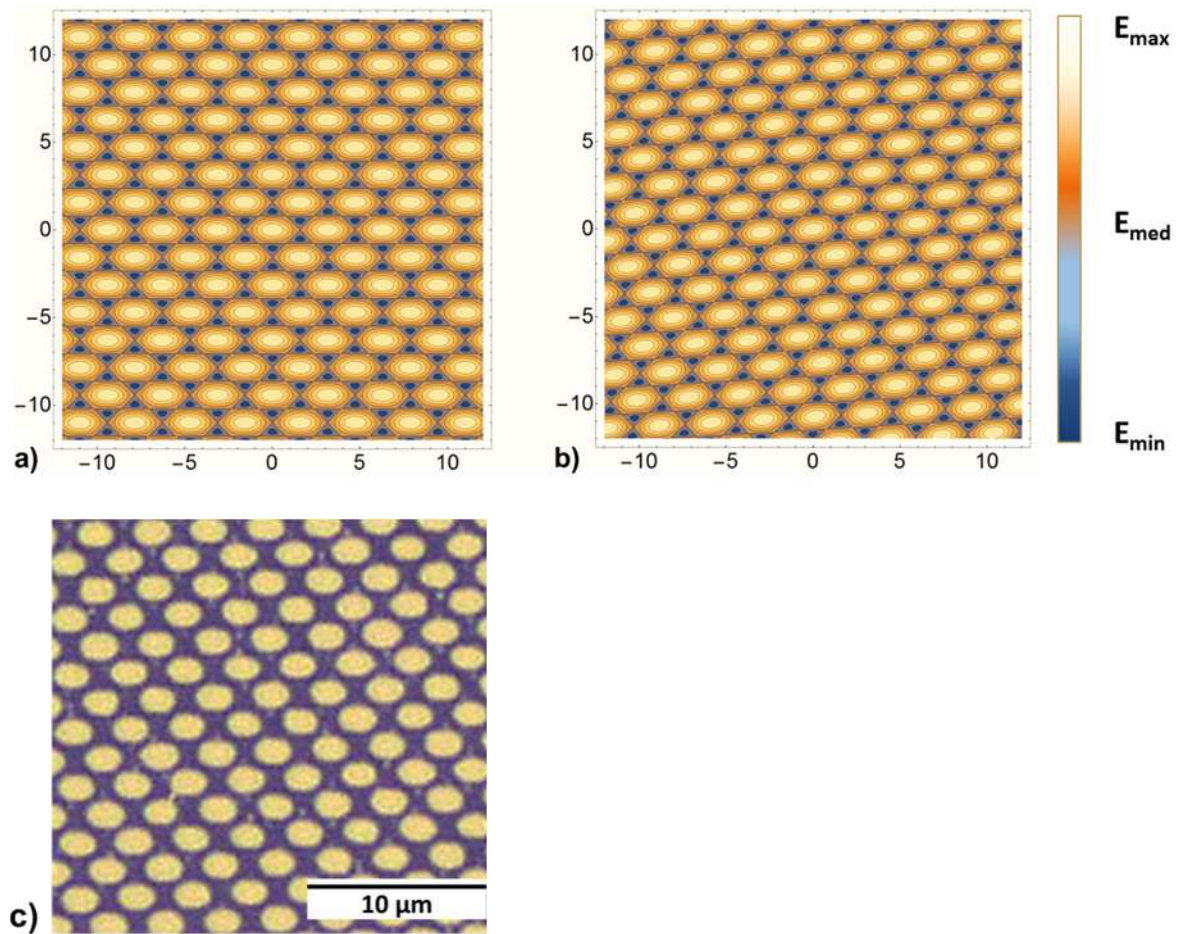


Abb. 32 Darstellung der Ergebnisse der Modellrechnungen für 3-Strahlen-Interferenz a) ohne und b) mit Strahlabweichungen von der Achsensymmetrie. Die Farbskala auf der rechten Seite gibt wiederum die relativen Werte der Energieverteilung im Interferenzfeld an. Als Vergleich dazu ist in c) die lichtmikroskopische Aufnahme einer realen, mit 3-Strahl-Interferenz strukturierten Aluminiumdünnschicht (80 nm auf Floatglas) dargestellt.

werden. Bereits eine leichte Neigung des Probeplättchens hätte zu Fehlern im Interferenzmuster geführt, womit eine uneingeschränkte Vergleichbarkeit der Eigenschaften einzelner Proben nicht mehr gegeben gewesen wäre. Zur Realisierung eines 3-Strahl-Aufbaus genügte es, einen der vier Teilstrahlen mit Hilfe eines Absorbers zu blockieren. Dies geschah auf



dem mittleren Abschnitt des optischen Pfades, wo alle vier Teilstrahlen parallel zueinander orientiert sind (vgl. Abb. 12).

## 4.5 CHARAKTERISIERUNG DLIP-STRUKTURIERTER METALL-DÜNNSCHICHTEN

### 4.5.1 DLIP-Strukturierung von Silberdünnschichten ns-Pulsen

Die Untersuchung der mittels ns-Pulsen strukturierten Silberschichten ergab für alle Strukturperioden und sämtliche Schichtdicken unbefriedigende Resultate. In Abb. 33 sind beispielhaft ein AFM-Scan (a) und die REM-Aufnahme (b) einer mit  $\Lambda=1,7\ \mu\text{m}$  strukturierten Silberschicht der Stärke  $\delta=20\ \text{nm}$  dargestellt. Beide Bilder zeigen kugelförmige Partikel der Größenordnung 250–500 nm, welche in unregelmäßiger Ordnung die Oberfläche des Substrats bedecken. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Kugeln sich um periodisch angeordnete, kreisförmige Areale gruppieren. Dabei handelt es sich um das ursprünglich von der Interferenz erzeugte Muster. Auf dem höher auflösenden REM-Bild sind zusätzlich helle, fadenartige Objekte zu beobachten.

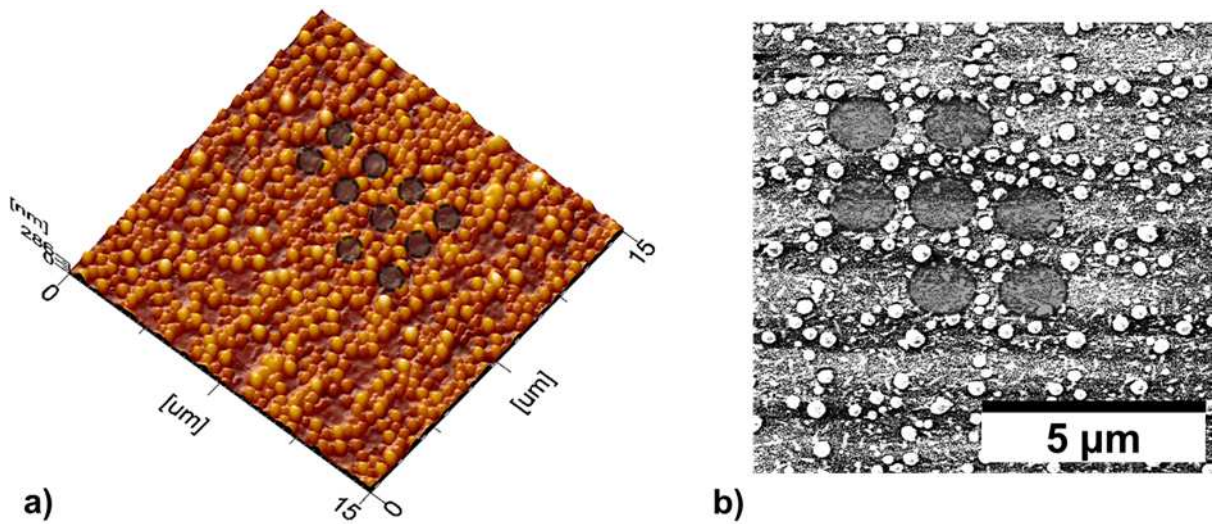


Abb. 33 Zu sehen sind a) eine AFM-Aufnahme und b) ein REM-Bild einer DLIP-strukturierten Silber-Dünnschichtelektrode; Strukturperiode:  $\Lambda=1,7\ \mu\text{m}$ , Schichtdicke:  $\delta=20\ \text{nm}$ . Erkennbar sind in beiden Darstellungen kugelförmige Schmelzpartikel im Sub-Mikrometerbereich, die sich in Kreisen um die von der Strukturierung erzeugten Löcher gruppieren. Einige dieser Stellen wurden mit dunklen, halbtransparenten Kreisen markiert.

Dieses Erscheinungsbild trat bei allen Silberproben in ähnlicher Form auf. Um zu verstehen, weshalb die Oberfläche vom Interferenzfeld in dieser Art und Weise modifiziert wurde, ist es

hilfreich, die Ergebnisse der numerischen Simulation hinzuzuziehen. Abb. 34 zeigt die Resultate der FEM-Berechnung. In Teil a) ist die Wärmeverteilung über fünf Perioden dargestellt. Die verschiedenfarbigen Linien repräsentieren Isotherme, deren Temperaturbereiche durch die nebenstehende Farbskala zugeordnet werden können. Zu sehen ist ein Abschnitt der X-Koordinate von 7–15  $\mu\text{m}$ , auf dem sich fünf Interferenzmaxima befinden. Auf der Ordinatenachse ist die Schichttiefe von der Oberfläche (0 nm) bis -60 nm aufgetragen. Die Silberschicht reicht von 0 bis -20 nm, darunter befindet sich das Floatglassubstrat. Die schwarze Linie bei -20 nm markiert die Grenze dieses Übergangsbereiches. Oberhalb der Linie ist zu erkennen, wie die Wärme symmetrisch um die Interferenzmaxima herum abfällt. Die niedrigste erreichte Temperatur zwischen den Maxima beträgt dabei  $\approx 1440\text{ K}$  und liegt damit über dem Schmelzpunkt von Silber, der mit  $1234,95\text{ K}$  angegeben wird [MAT15; FAL96]. Unterhalb der Phasengrenze geht die Wärmeverteilung von einer rechteckigen in eine keilartige Form über. Dieser Effekt ist einerseits der geringen Wärmeleitfähigkeit von Glas geschuldet, die mit  $\chi_{\text{G}}=0,76\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  rund 564-fach geringer ist als jene von Silber mit  $\chi_{\text{S}}=429\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  [HUL63; WAK07]. Aufgrund der Tatsache, dass, bezogen auf gleiche Materialstärken, die Wellenlänge  $\lambda_{\text{L}}=1064\text{ nm}$  von Silber ( $a_{\text{S}}=1,18\cdot 10^8\text{ m}^{-1}$ ) um ein Vielfaches stärker absorbiert wird als von Glas ( $a_{\text{G}}=495\text{ m}^{-1}$ ) [WAR88], kann andererseits davon ausgegangen werden, dass die Aufheizung der Glasrandschicht hauptsächlich durch Wärmeleitungsprozesse verursacht wird. Auf diese Weise lässt sich der konvergente Verlauf der Isothermen erklären.

Abb. 34b markiert die Bereiche, in denen Material als Schmelze vorliegt und in Abb. 34c wurde die Verdampfung visualisiert. Daraus lässt sich ableiten, dass durch die Einwirkung des Laserpulses der gesamte metallische Teil der Substratoberfläche aufgeschmolzen wurde. Ebenso ging ein großer Teil des darunter liegenden Glases in Schmelze über, allerdings lässt sich hier noch die Struktur des Interferenzmusters erkennen. Die Vaporisationsrate fällt im Vergleich zur Menge des geschmolzenen Materials relativ gering aus (Abb. 17 c), und auch hier ist am Abstand der Verdampfungsgebiete die Strukturperiode von  $1,7\text{ }\mu\text{m}$  eindeutig zu erkennen. Verdampft wird größtenteils Silber, das Glas des Trägerplättchens geht ausschließlich oberflächennah in den gasförmigen Zustand über. Die Vaporisation erfolgt dabei in senkrechten, keilförmig verlaufenden Zonen und kann bis in eine Tiefe von  $\approx 7\text{ nm}$  verzeichnet werden.

Gemeinsam mit den Daten aus REM- und AFM-Charakterisierung ergibt sich folgende Ablationsmechanik für silberbeschichtete Dünnschicht-Glassubstrate: Die Energie des Laserpulses



schmilzt die Metallschicht in den Bereichen der Interferenzmaxima auf. Da Silber ein Element mit sehr hoher Wärmeleitfähigkeit ist, wird durch laterale Konduktion innerhalb der Schicht auch die metallische Umgebung bis über den Schmelzpunkt hinaus aufgeheizt. Zonen der Trägerglas-Oberfläche schmelzen im Bereich der Maxima unter dem kombinierten Einfluss von Laserpuls und Wärmeleitung. In den Bereichen der Interferenzmaxima (vgl. Abb. 34a, c steigt die Temperatur bis über die Verdampfungsgrenze hinaus an. Die Temperaturverläufe in Maximum- und Minimumnähe über die zehnfache Pulsdauer hinweg können in Abb. 34d nachverfolgt werden. Der Puls setzt bei 24 ns ein. Alle Kurven überschreiten deutlich die Schmelztemperatur von Silber, wobei sich das Temperaturmaximum rund 8 ns nach Abklingen des Laserpulses bei den Kontrollpunkten a und c aufbaut.

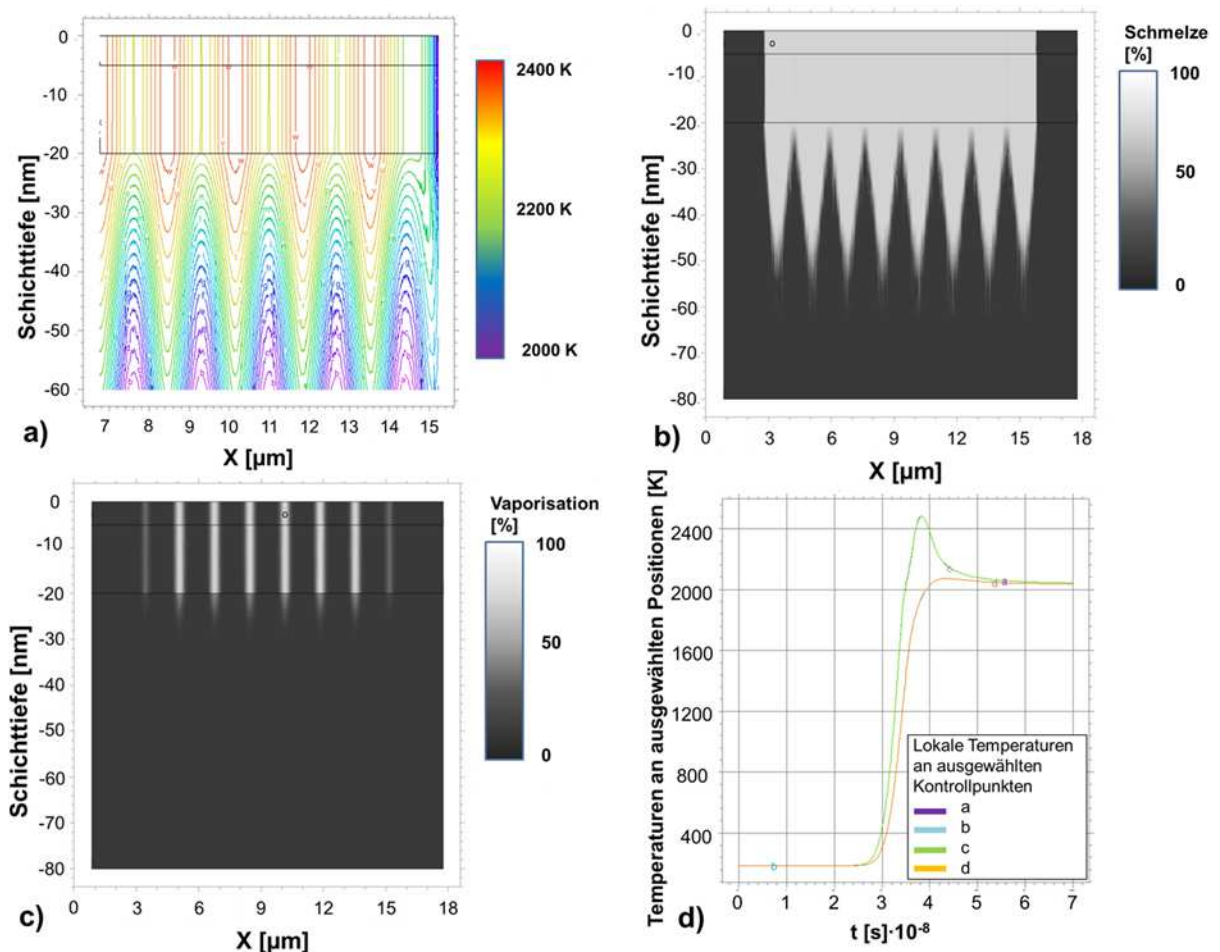


Abb. 34 Ergebnisse der FEM-Berechnung für die DLIP einer 20 nm dicke Silberschicht mit Nanosekunden-Pulsen,  $\Lambda=1,7 \mu\text{m}$ ; a) Wärmeverteilung über dem Querschnitt, b) Darstellung der Schmelze (hellgraue Gebiete) und c) Visualisierung der verdampften Oberflächenbereiche (helle Zonen). Teilbild b) lässt die komplette Aufschmelzung der gesamten Metallschicht erkennen. In c) sind schmale Verdampfungszonen innerhalb der Silberschicht und in der oberen Glaszone zu sehen. d) stellt die Temperaturverläufe an je zwei charakteristischen Punkten in Maximumnähe (a,c) und Minimumnähe (b,d) dar.

Diese hoch erwärmten Materialanteile werden durch die hohen Temperaturen und Drücke als Plasmastrom von der Oberfläche weggetragen. Die erkaltende, auf der Oberfläche verbleibende Schmelze formt sich aufgrund der Differenz der Oberflächenspannungen von Glas ( $\sigma_G = 0,28 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$  (bei 1200 K) [GAD03; PAR39] und Silber ( $\sigma_{Ag} = 0,87 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$  [CHA10]) zu kalottenförmigen Partikeln mit einem Kontaktwinkel von  $\approx 123,8^\circ$  [PYE05; BAD37]. Mit Hilfe der AFM-Aufnahmen konnten topographische Profile der Probenkörperoberflächen angefertigt werden. Das Ensemble in Abb. 35 zeigt a) den AFM-Scan einer 20 nm dicken Silberschicht bei  $\Lambda = 2,7 \text{ }\mu\text{m}$  Strukturperiode mit eingezeichneten Messstreckenpfeilen, b) die Auftragung der Lochtiefen bzw. Randhöhen über der Schichtdicke und c) die graphische Darstellung der Tiefenprofile. Die unregelmäßige Oberflächenstruktur bedingt relativ große Messunsicherheiten, was sich in den Fehlerbalken (Abb. 35b) widerspiegelt. Der grüne (obere) Messpfeil wurde so platziert, dass er die Topographie zwischen den Lochreihen erfasst, während der rote Pfeil mittig durch die Löcher gelegt wurde. Es stellte sich heraus, dass sich die kugelförmigen Partikel aus erstarrter Restschmelze um muldenartige Krater gruppieren, die jeweils an den Stellen der Interferenzmaxima ins Glas geschmolzen wurden. Die Tiefe dieser Löcher ist mit 5–16 nm (vgl. Diagramm Abb. 35 b) nicht so stark ausgeprägt wie die Größe der Schmelzpartikel, welche sich zwischen 18–33 nm bewegt. Insbesondere korrespondieren Topographie und Ablationsmodell hinsichtlich der geringen Lochtiefe im Glassubstrat. Die Abweichung zwischen Modellrechnung ( $\delta = 20 \text{ nm}$ ) und tatsächlich gemessener Tiefe beträgt rund 23 %.

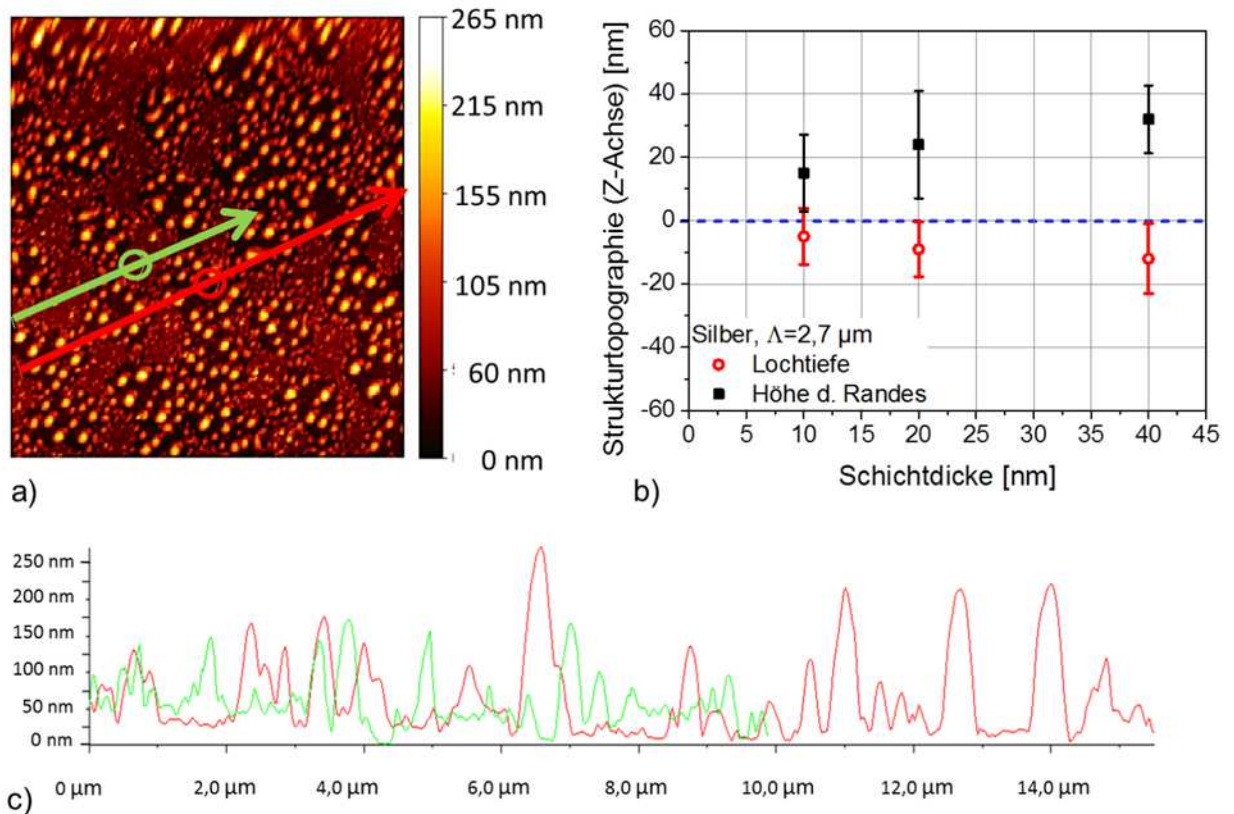


Abb. 35 Topografische Analyse strukturierter Silberschichten mit  $\Lambda=2,7 \mu\text{m}$ ; a) Lage der Vermessungsstrecken im Scanbild; b) Ergebnisse der strukturtopografischen Analyse, aufgetragen als Strukturhöhen bzw. -tiefen über den entsprechenden Schichtdicken; c) Beispielhafte Darstellung des unregelmäßigen Strukturprofils einer 20 nm Silberschicht, auffällig dabei ist die Länge der Fehlerbalken im Verhältnis zu den Messwerten.

#### 4.5.2 DLIP-Strukturierung von Silberdünnschichten mit ps-Pulsen

Im Gegensatz zu den Strukturierungsergebnissen, die mit einer Pulsdauer von 6 ns erzielt werden konnten, zeigte die Anwendung von Pulsen der Dauer  $t_p=35 \text{ ps}$  wesentlich brauchbarere Resultate. Strukturiert wurden Silberschichten der Dicke  $\delta=20 \text{ nm}$  mit  $\Lambda=2,0 \mu\text{m}$  bei verschiedenen Fluenzen. Eindrücke vom Erscheinungsbild der modifizierten Oberflächen sind in Abb. 36 zu sehen. In Bildteil a) ist eine AFM-Aufnahme dargestellt, Abb. 36b) zeigt ein REM-Foto derselben Probe. Abb. 36c) präsentiert die REM-Aufnahme der unstrukturierten Referenzschicht.

Auf den beiden oberen Bildern sind Muster oval geformter Löcher mit unregelmäßigen Rändern zu erkennen. Diese zerrissene bzw. unsymmetrische Ausprägung der Randgebiete ist besonders deutlich in der REM-Aufnahme zu sehen. Ferner ist eine leichte Variation der

Lochdurchmesser zu beobachten. Kugelförmige Partikel aus erstarrter Schmelze, wie sie bei den ns-Experimenten auftraten, sind mit sehr kleinen Durchmessern und in geringer Anzahl auszumachen. Die Ränder der einzelnen Krater werden von einer wulstartigen Randerhöhung umgeben. Zwischen den Löchern befindet sich unstrukturierte Oberfläche. Die ursprüngliche Oberfläche (vgl. Abb. 36c) stellt sich als homogen von Nanopartikeln bedecktes Areal dar. Die Größe dieser unterschiedlich geformten und orientierten Silberpartikel liegt im Bereich der Schichtdicke.

Weiterhin zu erwähnen sind Löcher bzw. Fehlstellen von der Größe der Silber-Nanocluster. Diese Stellen werden durch die dunklen Flecken auf dem Bild markiert. Der Durchmesser der Teilchen liegt bei 50–150 nm. Wird die unstrukturierte Referenzfläche zum direkten Vergleich herangezogen, lässt sich erkennen, dass die Zonen zwischen den Interferenzmaxima geringfügige Veränderungen in ihrer Struktur erfahren haben. Diese Gebiete, wie in Abb. 36b deutlich macht, ein ähnliches Erscheinungsbild. Als wesentlicher Unterschied muss allerdings das Auftreten von größeren Löchern oder Fehlstellen genannt werden.

In Abb. 37 sind die Ergebnisse der numerischen Berechnung für die DLIP-Strukturierung eines äquivalenten Modells substrates mit  $\delta=20$  nm Schichtdicke bei  $t_p=35$  ps zu sehen. Es handelt sich dabei um dieselbe Modellierung wie sie für die Kalkulation der Nanosekunden-Strukturierung benutzt wurde. Teil a) zeigt wieder die Wärmeverteilung in den oberen 60 nm des Substrates. Auffällig ist hier die Ausbildung einer relativ breiten isothermen Zone um die Interferenzmaxima herum. Von den Rändern dieser Zone bis hin zur Mitte des Gebietes zwischen zwei Maxima sinkt die Temperatur rapide um  $\approx 2400$  K ab, und zwischen den Maxima existieren hinreichend große Abschnitte thermisch unbeeinflussten Materials. Der Bereich endet in Y-Richtung  $\approx 2$  nm unterhalb der Metall-Glas-Grenze. Von dort aus breiten sich die Isothermen mit nichtlinear wachsenden Abständen wellenbogenförmig in die tieferen Glas-schichten aus. Bei vergleichender Betrachtung der geschmolzenen Bereiche in nebenstehender Visualisierung (Abb. 37 b) ist festzustellen, dass trotz der hohen Temperatur im Bereich der Maxima nicht die gesamte Oberfläche geschmolzen wird. Das abgebildete Interferenzmuster ist einfach zu erkennen. Die Eindringtiefe in das Glas beträgt  $\approx 5$  nm und ist damit um Faktor 10 geringer als nach der Berechnung für Nanosekunden-Pulse (vgl. Abb. 34b). Hinzu kommt, dass die Wärmeverteilung nun halbkreisförmig ausgebildet ist, während die längeren Pulszeiten zu keilartigen Ausbreitungsformen geführt hatten.

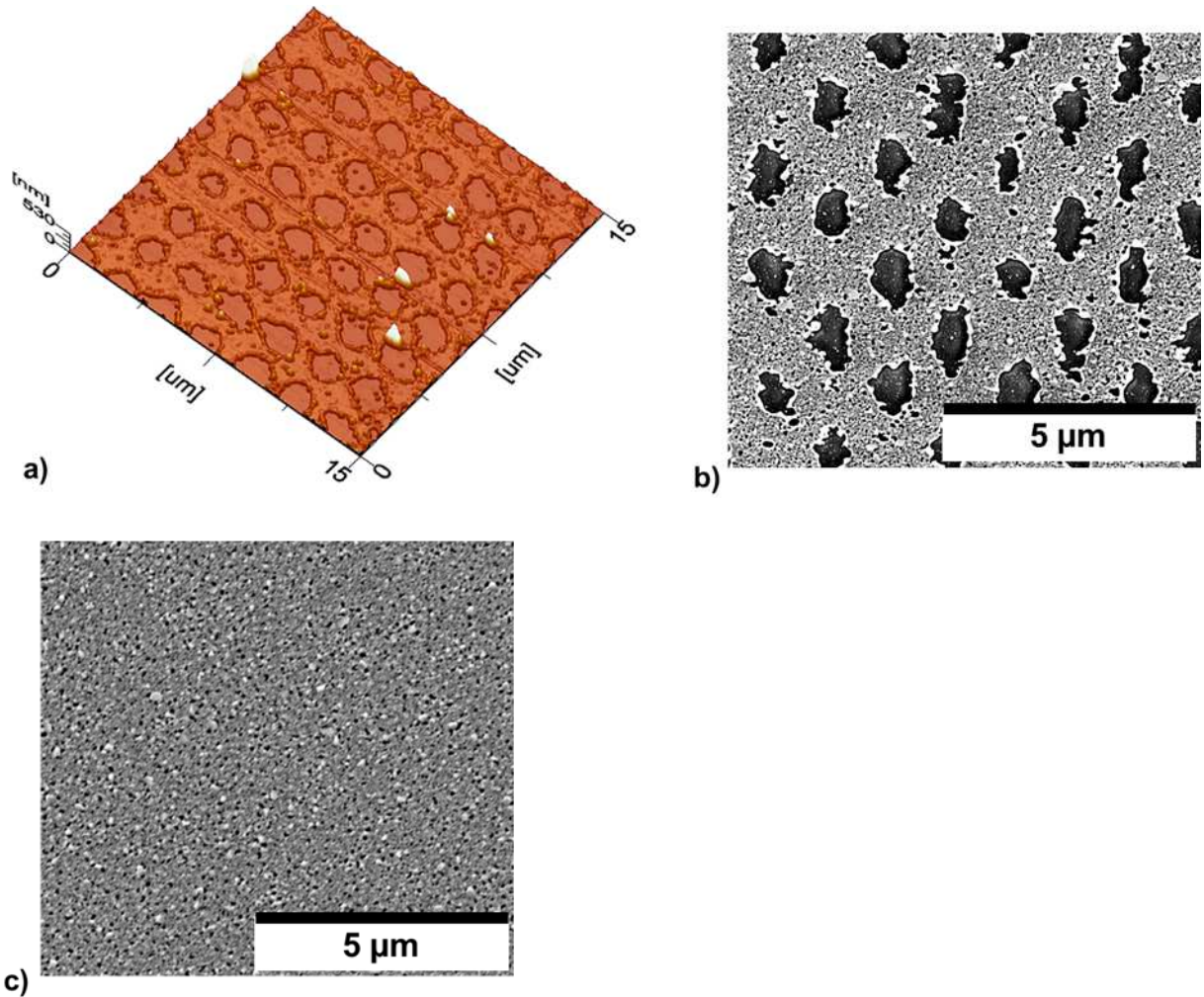


Abb. 36 Darstellung der Topographie einer 20 nm dicken Silberschicht, die mittels DLIP unter Verwendung von ps-Pulsen bearbeitet wurde; Strukturperiode:  $\Lambda=2,0 \mu\text{m}$ . a) AFM-Scan ( $\Phi=150 \%$  AS) b) REM-Aufnahme der strukturierten Fläche ( $\Phi=125 \%$  AS) c) REM-Aufnahme der unstrukturierten Silberdünnschicht. Sowohl AFM- als auch REM-Aufnahme lassen sehr wenig Restschmelze erkennen. Die Löcher sind von regelmäßiger Größe und haben ovale, leicht mäandrierende Randstrukturen. Es gibt kaum Anzeichen von Rekristallisation in den Gebieten zwischen den Löchern.

Die Art der Wärmeausbreitung und -verteilung unterscheidet sich somit deutlich von den in der vorhergehenden Modellrechnung gewonnenen Resultaten (vgl. Abb. 34). Von besonderem Interesse ist die Darstellung der Verdampfung in Abb. 37c). Obwohl die Vaporisationszonen um die Interferenzmaxima herum breiter und auch stärker ausgeprägt sind als in Abb. 34c, ähneln sich die beiden Diagramme vor allem hinsichtlich des gleichmäßigen rechteckigen Querschnitts der verdampften Gebiete. Den hauptsächlichen Unterschied machen jedoch die obersten Bereiche der Glasschicht aus. Diese wird im Gebiet der Maxima bis auf eine Tiefe von  $\approx 4 \text{ nm}$  verdampft. Im Bild wurde beispielhaft eine dieser Verdampfungszone weiß eingekreist. Die Wärmekonzentration ist in diesem Volumen sehr hoch (vgl. Abb. 37a, was zu einer ausgeprägten Dampf/Plasma-Entwicklung führt, die in der Vaporisationsdarstel-



lung mit hellerem Grauton angezeigt wird (Abb. 37c), weiß eingekreister Bereich). Weiterhin ist zu erwähnen, dass die Glasverdampfungszone um  $\approx 25\%$  breiter sind als die darüber liegenden Vaporisationskanäle der Silberschicht. Die raschere Verdampfung des Glases lässt sich mit dem auftretenden Wärmestau am Grenzübergang zur Silberschicht erklären. Durch die Aufheizung des Metalls und dessen hervorragende Wärmeleiteigenschaften konzentriert sich eine große Wärmemenge am Übergang zu Glas, das auf den Wärmestrom als Isolator wirkt. Im Unterschied zu den ns-Experimenten (vgl. Abb. 34d) lässt sich ein Übersteigen der Schmelztemperatur nur in Maximumnähe feststellen. Die Temperatur an den Minimapositionen bewegt sich in der gesamten Zeitspanne unterhalb von 800 K (Abb. 37d).

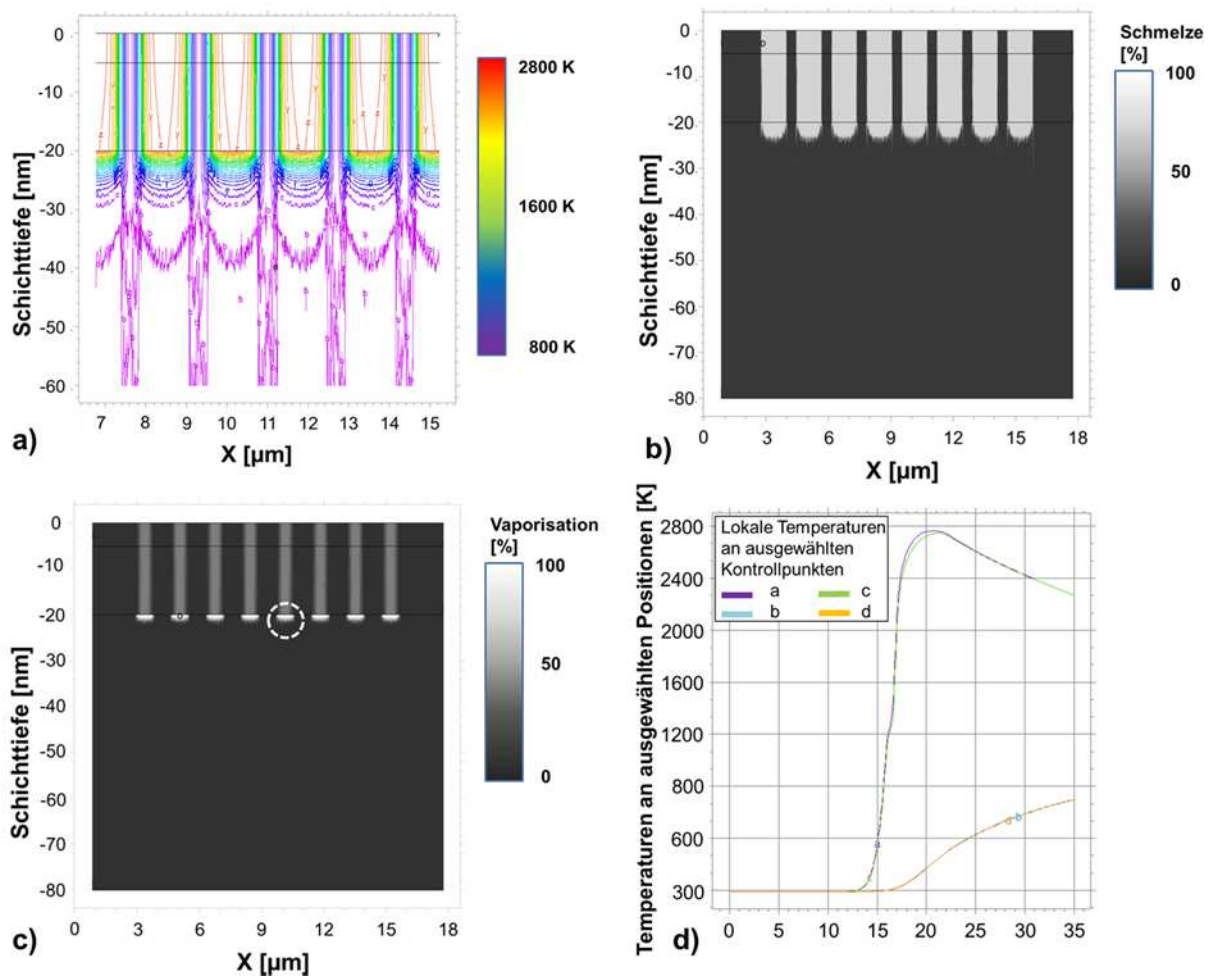


Abb. 37 Ergebnisse der FEM-Berechnung für mit ps-Pulsen DLIP-strukturierte Silberelektroden,  $\Lambda=1,7\ \mu\text{m}$ . a) Wärmeverteilung über dem Querschnitt, b) Darstellung der Schmelze (hellgraue Gebiete) und c) Visualisierung der verdampften Oberflächenbereiche (helle Zonen). Zwischen den ablatierten Strukturen bleibt ausreichend Metall erhalten, um ein leitfähiges Gitter zu bilden (b, c). Die Glasverdampfung wurde an einem der Interferenz-Maxima mit einem weißen Kreis umrahmt (c). Das Diagramm in d) stellt den Temperaturverlauf an vier charakteristischen Punkten dar: a, c in Nähe des Interferenzmaximums und b, d nahe des Minimums.

Aufgrund der kurzen Pulsdauer und der schlechten Leiteigenschaften hat die Wärme im Glas keine Möglichkeit, sich per Konduktion in tiefere Schichten auszubreiten. Es kommt zum Wärmestau und in dessen Folge zur Verdampfung der oberen Glasschicht. Unter Verwendung der vorangegangenen Betrachtungen und der Resultate aus den Pikosekunden-Versuchen lässt sich ein Ablationsmodell konstruieren (Abb. 39):

Der Laserpuls tritt in Wechselwirkung mit der Silberschicht und heizt diese an den Interferenzmaxima bis über die Schmelztemperatur, im Kernbereich sogar bis jenseits der Verdampfungstemperatur ( $T_v=2503$  K [CHA10; MAT15]) auf. Dabei kommt es an der Grenzfläche Silber/Glas zu einem Wärmestau, der ein sehr rasches Verdampfen des Glases im Bereich der Maxima zur Folge hat. Diese Vaporisation stellt einen volumenfordernden Prozess dar, der mit Druckanstieg einhergeht. Die Silberschmelze wird durch das gasförmige, sich in der untersten Schichtebene schnell ausdehnende Glas nach oben herausgepresst. Auf diese Weise lassen sich die fehlenden Schmelzpartikel und die wulstartig aufgeworfenen Ränder rings um die Krater verstehen. Die verdampften Glasvolumina hatten in Orientierungsrichtung der X-Achse einen kleineren Durchmesser als die unmittelbar darüber befindlichen Schmelzzonen der Silberschicht (vgl. Abb. 37b, c. Folglich konnte ein Auswurf des zentralen Volumens der Schmelzzone erfolgen. Die Ränder waren laminaren Strömungs- und Konvektionseffekten ausgesetzt, wodurch sie an die Schichtoberfläche gebracht wurden und sich um die Kraterränder herum anlagerten.

Bestätigt wird diese Theorie durch die Diagramme in Abb. 39. Teil a) zeigt die Lochtiefe und die Randhöhe für eine 20 nm dicke Silberschicht. Die blaue gestrichelte Linie markiert die Oberfläche der unstrukturierten Metallschicht und dient als Bezugsniveau. In Bildteil b) ist ein Vergleich der Volumina von Loch und Rand dargestellt. Anhand von a) kann eine Lochtiefe von  $\approx 30$  nm abgelesen werden, womit sich zwischen Messung und Simulation eine Differenz von  $\approx 5$  nm einstellt. In Anbetracht der Messabweichungen liegt dieses Ergebnis jedoch in einem Bereich, der es erlaubt, die Ergebnisse der Modellrechnung in Übereinstimmung mit dem experimentell bestimmten Resultat zu sehen. Abb. 39 b) macht deutlich, dass die Löcher der Mikrostruktur  $\approx 20$ fach mehr Volumen enthalten als ihre Kraterränder. Dies bedeutet im Umkehrschluss, dass der Hauptanteil des aufgeschmolzenen bzw. verdampften Materials vollständig von der Oberfläche entfernt worden sein muss. Ein geringer Rückstand, der von der Verdampfungsdruckwelle nicht vollständig erfasst wurde, blieb zurück und konnte somit als erstarrende Schmelze die Ränder formen. Damit spricht auch die Analyse des Volumendiagramms für diese Theorie der Ablation.

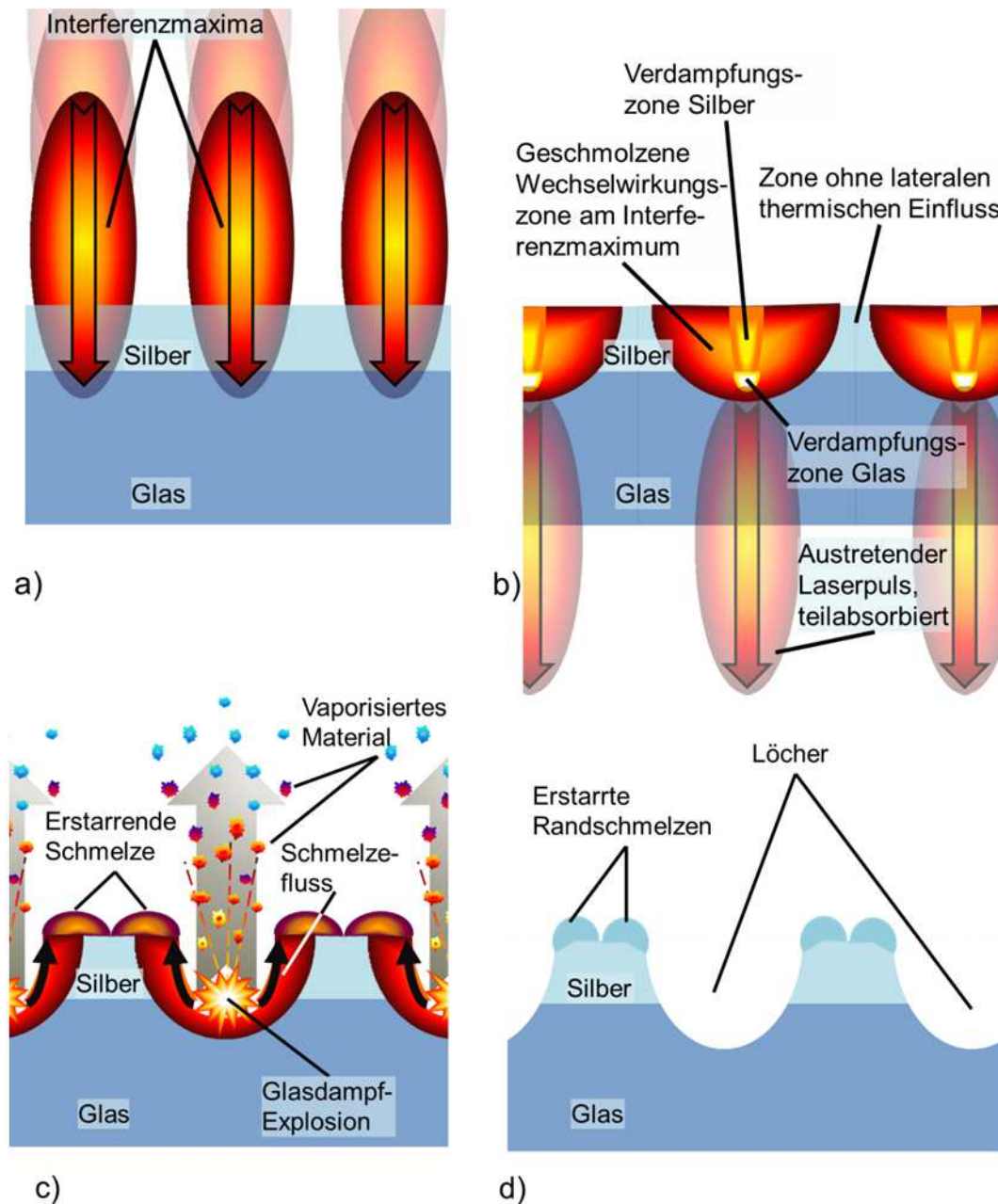


Abb. 38 Darstellung des Pikosekunden-Ablationsmodells für Silberdünnschichten: a) Der Laserpuls dringt in das Substrat ein und tritt mit den Materialien in Wechselwirkung; b) Durch Absorption aufgeheizte und geschmolzene Einflusszone im Umkreis des Interferenzmaximums. Mittig ist die besonders heiße Verdampfungszone zu erkennen. Die Vaporisation von Glas ist sehr stark und daher in helleren Farbtönen illustriert. c) Eigentlicher Abtragsvorgang: Der Druck des sich ausdehnenden Glas-Dampfes treibt große Teile der darüber befindlichen Schmelze aus. Verbliebenes flüssiges Material konvektiert zum Rand des Kraters und kühlt dort aus; d) Entstandenes Loch mit Randwulst und Andeutung weniger verbliebener Partikel auf der Oberfläche.

Ähnliche Ergebnisse und Modellierungen zur Ablationsmechanik finden sich in [RIE12] für Experimente an Bismut- und Tantalfilmen.



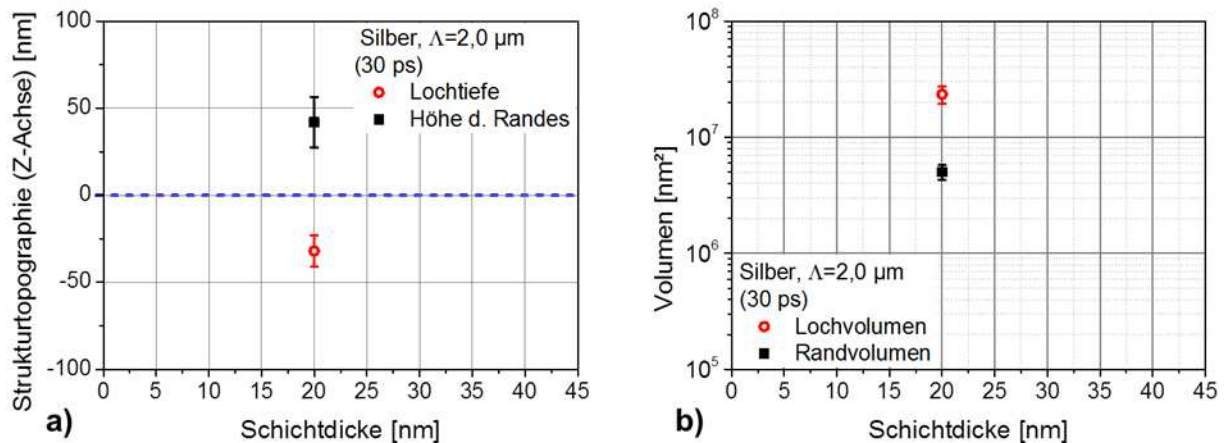


Abb. 39 Auftragung von a) Lochtiefe und Randhöhe bzw. b) Loch- und Randvolumen über der Schichtdicke. Es wurden ausschließlich Messpunkte für  $\Lambda = 20 \text{ nm}$  dargestellt. Es ist abzulesen, dass die Löcher ungefähr den gleichen Betrag an Tiefe aufweisen, wie die Randaufwürfe an Höhe. Im Volumendiagramm zeigt sich jedoch deutlich, dass wesentlich mehr Material aus den Löchern entfernt wurde, als sich in den Randzonen angelagert hat.

### 4.5.3 DLIP-Strukturierung von Kupferdünnschichten mit ns-Pulsen

#### Topographie Kupferdünnschichten: DLIP-Strukturierung mit ns-Pulsen, $\Lambda = 1,7 \mu\text{m}$

Bei der Analyse der DLIP-strukturierten Kupferdünnschichten stellte sich heraus, dass die Strukturqualität beim Einsatz von Nanosekunden-Pulsen im Wesentlichen von der Größe der Strukturperiode abhängt. Abbildung Abb. 40 zeigt mehrere lichtmikroskopische Aufnahmen einer 20 nm dicken Kupferschicht, die zuvor mit einem Lochmuster der Periode  $\Lambda = 1,7 \mu\text{m}$  strukturiert worden war. In Abb. 40a ist der gesamte Interferenzspot erkennbar. Bei dem verwendeten Auflichtmikroskop erscheinen reflektierende Flächen als helle und transparente Stellen als dunkle Areale. Mit dieser Information lässt sich der Rückschluss ziehen, dass die reflektierende Kupferschicht, die den Spot umrandet innerhalb der Spotfläche nahezu vollständig verschwunden ist. Die Spotfläche stellt sich als dunkles bis hellblaues Gebiet dar. Es gibt einige Unregelmäßigkeiten, die durch leichte Energiefluktuationen im Strahlprofil verursacht werden. Im Spotfeld existieren wenige isolierte Kupferreste mit Durchmessern im Mikrometerbereich. Die Ränder der die Fläche umschließenden Kupferschicht weisen größtenteils eine unregelmäßige bis zerklüftete Charakteristik auf. Direkt im Anschluss an den Rand folgt ein schmaler, dunkler Streifen transparenten Materials, der die innere blau-graue Fläche einschließt. Anhand des Farbtons und des Helligkeitsgrades dieses Innenfeldes lässt sich schlussfolgern, dass die bestrahlte Region teiltransparent ist. Verdeutlicht wird der

beschriebene Zusammenhang in Abb. 40b, bei der es sich um eine Vergrößerung des voranstehenden Bildes handelt. Zur leichteren Orientierung wurde eine der Kupferinseln ausgewählt und in beiden Aufnahmen weiß umrandet. Besonders markant ist in Abb. 40b die zerklüftete Erscheinung des Randes der verbliebenen Kupferschicht. Weiterhin werden schwarze, unregelmäßig verteilte Punkte erkennbar. Für Abb. 40c wurde der Ausschnitt ein weiteres Mal vergrößert. Dabei zeigte sich, dass es sich bei den blaugrauen Gebieten um strukturierte Glassubstratoberfläche handelt (vgl. Vergrößerung Abb. 40d). Auf der verbliebenen Kupferschicht selbst sind in Nähe des Randes ebenfalls Merkmale einer Interferenzstrukturierung auszumachen (vgl. Vergrößerung Abb. 40e).

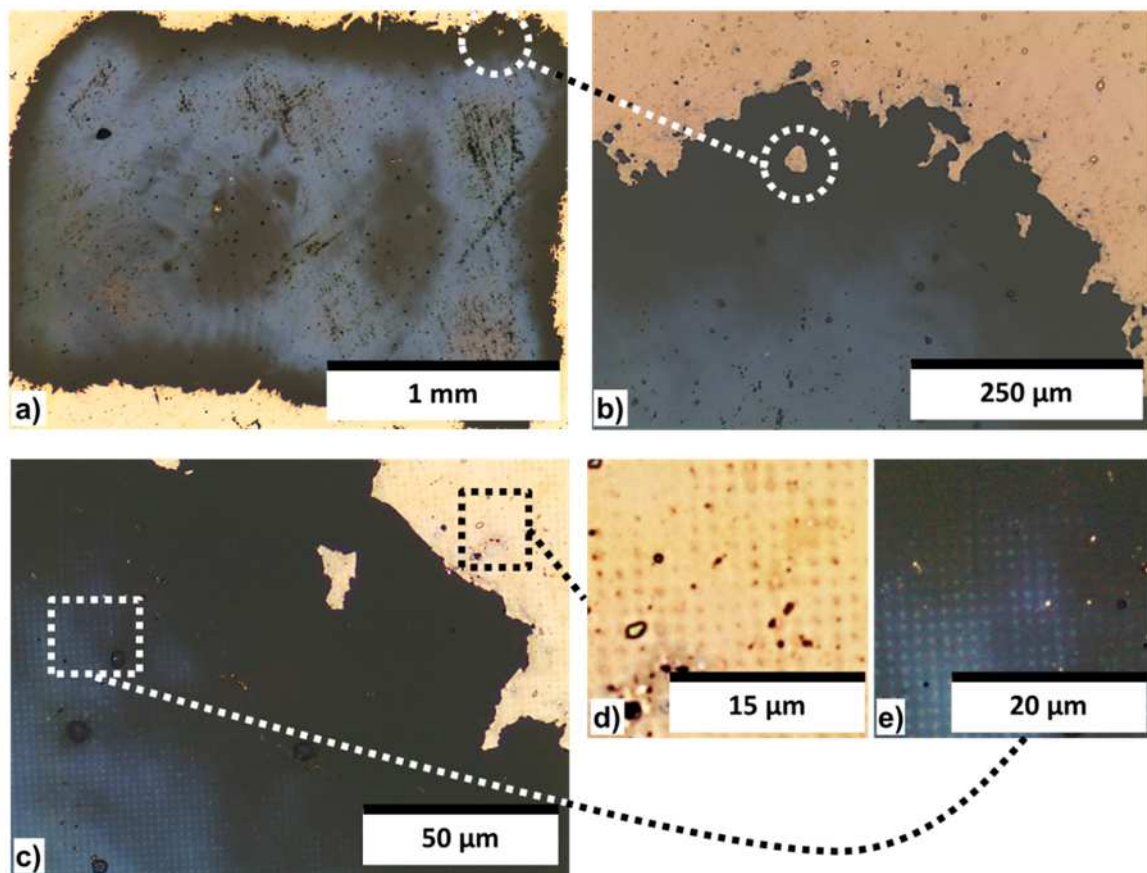


Abb. 40 Lichtmikroskopische Aufnahmen einer DLIP-strukturierten Kupferdünnschicht mit  $\delta=20$  nm und  $\Lambda=1,7\text{ }\mu\text{m}$ ; a) Abbildung des gesamten belichteten Laserspots, innerhalb des großen rechteckigen Bereiches ist die Kupferschicht verschwunden. b) Vergrößerung des Randbereichs mit zerklüfteten Kupferstrukturen, c) weitere Vergrößerung des Randbereichs; Interferenzmuster werden sowohl auf dem Kupfer (d) als auch auf dem Glas des Trägersubstrates (e) sichtbar.

Diese Muster sind von schwacher Ausprägung und erscheinen mit geringem Kontrast in heller Farbe, was bedeutet, dass die Lochtiefe nicht bis auf das Glassubstrat hinabreicht. Andernfalls würde sich die Struktur in stärker kontrastierten Farbtönen von der reflektieren-

den Kupferschicht abheben. Zum Vergleich werden wiederum die Ergebnisse der Modellrechnung für eine 20 nm dicke Kupferschicht herangezogen (Abb. 41). Die Bildteile a) und b) geben Aufschluss über die Wärme- bzw. Schmelzeverteilung auf der Oberfläche der Probe. Wie zuvor im Versuch mit Silber gezeigt, wird auch hier die Metallschicht unter dem Einfluss des Nanosekunden-Pulses vollständig geschmolzen. Die Temperaturmarken zwischen den Interferenzmaxima liegen im Bereich des Schmelzpunkts von Kupfer ( $T_s=1058$  K [IAE08]).

Im Unterschied zu Silber dringen die Schmelzzonen um  $\approx 30$  nm tiefer in die Glasoberfläche ein (vgl. Abb. 34b) und Abb. 41b). Für die Verdampfungszonen an der Glasoberfläche ist eine spitz zulaufende Form zu verzeichnen (Abb. 41c), womit sie der Charakteristik der Vaporisationsgebiete von mit Nanosekunden-Pulsen strukturierten Silberschichten ähneln (Abb. 34c). Im Unterschied zu diesen Proben tritt Verdampfung ausschließlich in der oberen Glasschicht auf, wo sie bis in eine Tiefe von  $\approx 8$ – $12$  nm stattfindet. Die Metallbeschichtung wird zu keinem Zeitpunkt in den gasförmigen Zustand versetzt. Hinzu kommt, dass die Vaporisationsgebiete hier intensiver ausgeprägt sind als das bei der FEM-Simulation der Silberdünnschicht der Fall war (vgl. Abb. 41 c) mit Abb. 34 c). Anhand der Temperaturtrends lässt sich der Verlauf der Erwärmung quantitativ nachvollziehen (Abb. 41d). Die maximale, an den Interferenzminima erreichte Temperatur liegt laut dieser Auftragung bei rund 2250 K. Dieser Wert stellt sich rund 10 ns nach Pulsbeginn ein und verharrt nach Abklingen des Laserpulses als Plateau über die gesamte verbleibende Zeit der Simulation.

Kupfer und Silber sind Metalle mit sehr hohen Wärmeleitfähigkeiten ( $\chi_{Cu} \approx 401$  W·m<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup> und  $\chi_{Ag} \approx 429$  W·m<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup> [RIC74; HUL63]) sowie ähnlichen spezifischen Dichten ( $\rho_{Cu} = 8,92$  g·cm<sup>-3</sup>,  $\rho_{Ag} = 10,49$  g·cm<sup>-3</sup>) und Schmelztemperaturen ( $T_{s,Cu} = 1358$  K,  $T_{s,Ag} = 1234$  K) [CHA10; MAT15; IAE08]. Ein wesentlicher Unterschied besteht jedoch in der spezifischen Schmelzwärme der beiden Stoffe. Während 205 kJ/kg zum Schmelzen von Kupfer nötig sind, müssen für Silber lediglich 104 kJ/kg aufgewendet werden, um den gleichen Effekt zu erreichen [CHA10; IAE08]. Die Verdampfungswärmen beider Stoffe stehen in ähnlichem Verhältnis zueinander:  $q_{v,Cu} = 4650$  kJ·kg<sup>-1</sup> und  $q_{v,Ag} = 2357$  kJ·kg<sup>-1</sup> [CHA10; FAL96]. Ferner kommt hinzu, dass geschmolzenes Kupfer eine deutlich höhere Oberflächenenergie hat als Silber ( $\sigma_{Cu} = 1,257$ – $0,20(T-1,356)$  J·m<sup>-2</sup> [RIC74; DEY06], wodurch sich der Kontaktwinkel zwischen Schmelze und Glassubstrat erhöht. Höhere Kontaktwinkel führen zu einer verringerten Oberflächenbenetzung, und senken die Wahrscheinlichkeit des Anhaftens von geschmolzenen Partikeln [TAI05]. Mit Hilfe dieser Daten lässt sich ein Ablationsmodell konstruieren, das erklärt, wes-

halb die Kupferschichten durch die DLIP-Strukturierung mit  $\Lambda=1,7\ \mu\text{m}$  zerstört bzw. abgetragen wurden.

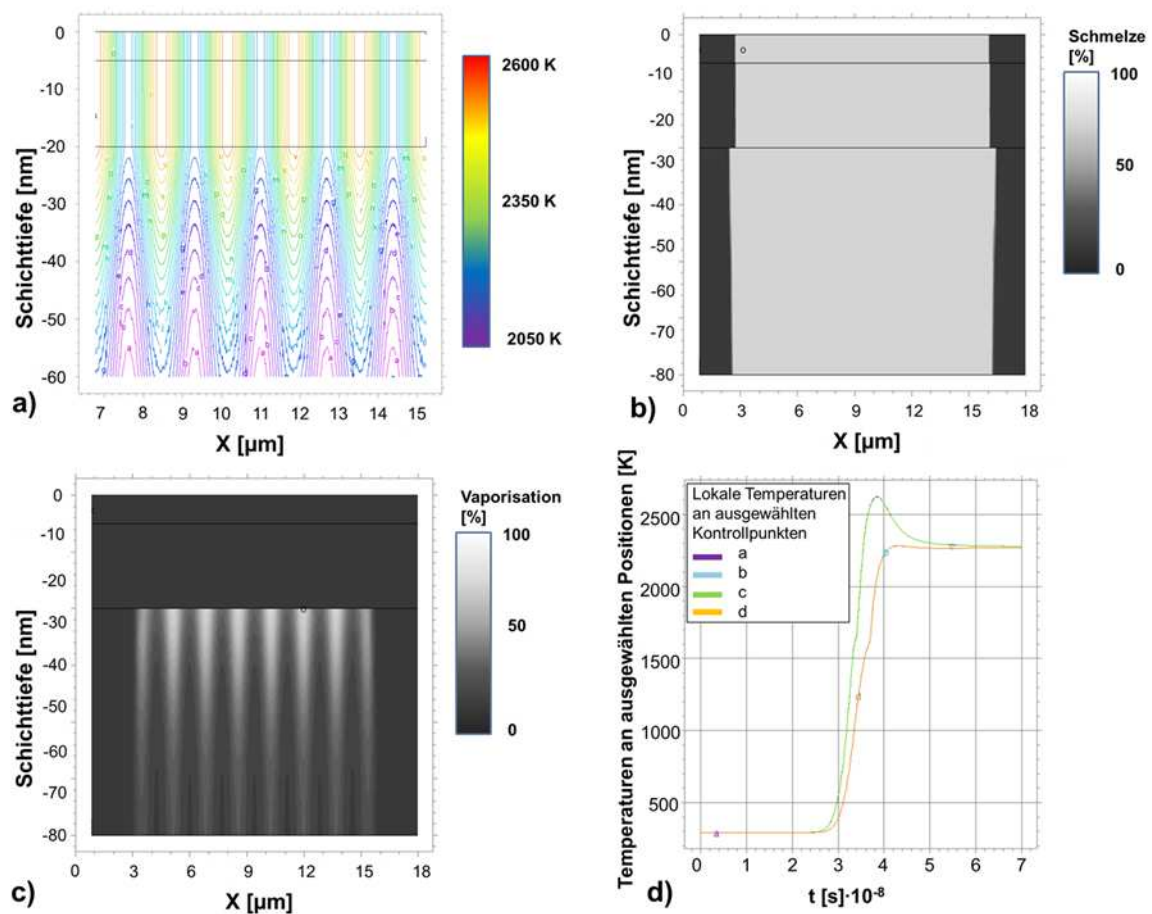


Abb. 41 Ergebnisse der FEM-Berechnung für die DLIP einer 20 nm dicken Kupferschicht mit  $t_p=6\text{ ns}$  und  $\Lambda=1,7\ \mu\text{m}$ ; a) Wärmeverteilung über dem Querschnitt, b) Darstellung der Schmelze (hellgraue Gebiete) und c) Visualisierung der verdampften Oberflächenbereiche (helle Zonen). Das Teilbild b) lässt die komplette Aufschmelzung der gesamten Metallschicht erkennen. In c) sind lediglich Verdampfungszonen innerhalb der Glasschicht sehen. Tafel d) illustriert den Temperaturverlauf an vier charakteristischen Kontrollstellen über einen Zeitraum von 70 ns hinweg. Der Pulsbeginn liegt bei 25 ns.

Die Grafik in Abb. 42 illustriert dieses Modell auf anschauliche Weise. Der metallische Teil der Substratoberfläche wird aufgrund der hohen Wärmeleitung im Kupfer durch das Interferenzfeld aufgeschmolzen (a). Dabei erwärmt sich durch den Konduktionswärmestrom auch das darunterliegende Glas, welches im gleichen Zeitintervall nur geringe Wärmemengen zu transportieren in der Lage ist ( $\chi_G=0,76\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  [PAR39; PYE05]), bis in eine Tiefe von 80–90 nm (vgl. Abb. 41 b). Da von Seiten der Kupferschmelze schneller Wärmeenergie nachgeliefert wird, als abgeleitet werden kann, kommt es zu einem Wärmestau in der Grenzzone zwischen Metall und Substratoberfläche. Die Temperatur im Glas steigt innerhalb einer dün-

nen Schicht von 8–12 nm über den Verdampfungspunkt hinaus an (Abb. 41 c), was einen Druckanstieg in der Grenzzone zur Folge hat (b). Die größeren Eindringtiefen der Wärmezonen im Glas lassen sich mit der gegenüber Silber doppelt so hohen Schmelzwärme von Kupfer (s.o.) erklären. Das Schmelzen des Kupfers braucht also bei gleicher Pulsenergie längere Zeit, wodurch einerseits die Glasoberfläche länger dem Wärmestrom des Kupfers ausgesetzt wird, andererseits aber durch hohe Wärmeleitung größere Teile des Wärmestroms in laterale Bereiche abfließen, was wiederum die Aufschmelzung der gesamten Schicht zur Folge hat (b). Da das Glas mit  $T_{v\_Glas} \approx 2200$  K eine kleinere Verdampfungstemperatur besitzt als das Metall ( $T_{v\_Cu} = 2869$  K) [PYE05; IAE08] wird es durch den starken Wärmestau von Seiten der Grenzzone noch vor dem Kupfer in den Gaszustand versetzt. Das sich rapide ausdehnende Glas hebt durch seinen Dampfdruck die auf ganzer Ebene geschmolzene Kupferschicht von der Substratoberfläche ab, woraufhin sich das Metall durch die ihm eigene Oberflächenspannung kugelförmige Schmelzpartikel bildet (c). Die Schicht reißt durch den Strukturierungsvorgang vollständig vom Glassubstrat ab, was auch die unregelmäßig geformten Randbezirke des Interferenz-Spots erklärt. Durch die um Faktor 1,6–2,0 höhere Oberflächenspannung haben die Schmelzpartikel einen größeren Kontaktwinkel gegenüber der Glasoberfläche als die Silberteilchen [GAD03; TAI05; RIC74]. Daher unterliegt eine erneute Anhaftung des Kupfers auf der Substratoberfläche einer sehr geringen Wahrscheinlichkeit. Als weiteres Indiz ist auch das Fehlen ungebundener Kupferschmelze-Partikel auf dem freigelegten Glas-substrat der mit größerer Periode bzw. kürzerer Pulsdauer strukturierten Kupferdünnschichten zu nennen. Schlussendlich finden sich flache Abbildungen des Interferenzmusters allein in der schichtlosen Glasoberfläche wieder (d).

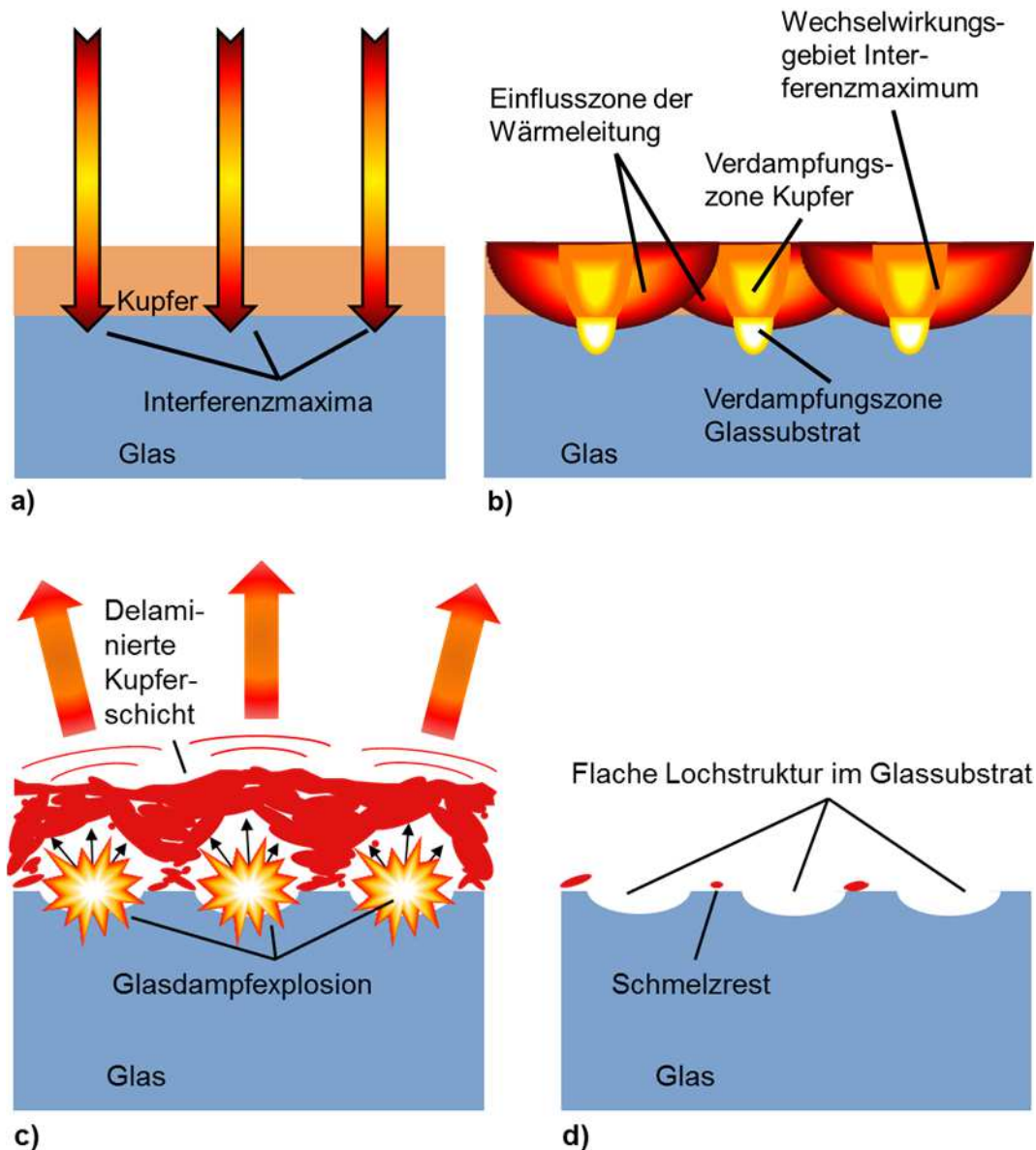


Abb. 42 Ablationsmodell für ns-DLIP an Kupferdünnschichten bei  $\lambda \leq 1,7 \mu\text{m}$ . Das Interferenzfeld wechselwirkt mit dem Substrat (a), wodurch sich die Maxima-Gebiete stark aufheizen (b). Aufgrund intensiver Wärmeleitprozesse im Kupfer wird das Umfeld der Maxima ebenfalls sehr schnell über den Schmelzpunkt hinaus erwärmt. Die Ausdehnung dieser Zonen ist wegen der sehr hohen Wärmeleitfähigkeit von Kupfer so groß, dass Überlagerung über die gesamte Schicht hinweg stattfindet und somit die gesamte Metallbeschichtung in den geschmolzenen Zustand übergeht (b). Das Substratglas direkt unter der Schicht beginnt schneller zu schmelzen und geht eher in den Dampfzustand über als das Kupfer. Auf diese Weise bilden sich an den Stellen der Interferenzmaxima kurzzeitig kleine Volumen mit hohem Innendruck (b). Beim Schmelzen der Kupferschicht lässt deren Stabilität nach und die Blasen aus Glasdampf brechen aus. Der entweichende Dampfdruck hebt den Kupferfilm an und reißt ihn schließlich von der Oberfläche fort (c). Im Endergebnis bleibt lediglich ein schichtloses Substrat mit flacher Lochstruktur zurück (d). Vereinzelt sind kleine Reste von Metallschmelze zu verzeichnen.

### Topographie Kupferdünnschichten: DLIP-Strukturierung mit ns-Pulsen, $\Lambda=2,7\ \mu\text{m}$

Im Folgenden soll die Strukturierung von Kupferdünnschichten mit  $\Lambda=2,7\ \mu\text{m}$  betrachtet werden. In Abb. 43 sind drei ausgewählte AFM-Aufnahmen einer Probe der Schichtdicke  $\delta=20\ \text{nm}$  zu sehen, die mit unterschiedlichen Fluenzen bestrahlt wurde. Abb. 43a zeigt den Ausschnitt eines Gebietes, das mit 150 % des ermittelten Abtragsschwellwertes strukturiert wurde. Es ist eine periodische Verteilung von Schmelzpartikeln zu erkennen, die Strukturperiode beträgt  $\Lambda=2,7\ \mu\text{m}$  und entspricht damit den verwendeten Parametern. Die Restschmelze ist abgerundet und unregelmäßig geformt, es lässt sich keine explizite Kugelform feststellen. An einigen Positionen existieren größere Ansammlungen geschmolzenen Materials. Abb. 43b stellt ein mit 125 % des Ablationsschwellwertes bearbeitetes Areal dar. Aufgrund der Inhomogenität des Laserstrahlprofils zeigt das entstandene Muster eine unregelmäßige Ausprägung. Diese Stelle wurde ausgewählt, um Besonderheiten in der Abtragsmechanik anschaulich erläutern zu können. Im linken Teil des Bildes gibt es zwei bis drei offene Löcher, der überwiegende Rest der Struktur besteht aus Kratern mit blasenartigen Ausstülpungen im Zentrum. An diesen Stellen lag die Fluenz der Maxima unterhalb des Ablationsniveaus. Es wurden zwar Aufschmelzungen eingeleitet, die zur Oberflächenmodifikation führten, jedoch konnte kein nennenswertes Material abgetragen werden. Anders auf der rechten Seite der Abbildung; Hier ist erreicht die Laserfluenz ihre volle vorgesehene Stärke. Es entstehen einerseits runde Löcher mit wulstartigen, unregelmäßig ausgebildeten Rändern. Andererseits gibt es rechts unten von der Bildmitte zwei Bereiche, in denen je zwei Löcher miteinander verschmelzen. Ebenso existiert dort eine einzelne größere Ansammlung von Schmelze. In der letzten Aufnahme (Abb. 43c) wurde die Schicht mit einer Fluenz strukturiert, die genau dem Ablationsschwellwert entspricht. Wiederum ist im linken oberen Bildteil eine leichte Inhomogenität zu erkennen. An dieser Stelle reicht die Energie der Maxima nicht zum Materialabtrag aus. Es entstehen Aufwölbungen der Oberfläche, die dezenter ausgeprägt sind, als in Abb. 43 b, was bedeutet, dass die zur Verfügung stehende Energie hier noch niedriger gewesen sein muss. Die überwiegende Anzahl der entstandenen Löcher besitzt eine runde, im Vergleich zu Abb. 43b regelmäßiger Form mit dickeren Randzonen. In beiden letzterwähnten Abbildungsteilen gibt es an einigen Rändern angelagerte Schmelztropfen, die jedoch *stets mit der Kupferschicht verbunden* sind. Es lässt sich kein singulärer, losgelöster Tropfen im Inneren eines Loches erkennen. All diese Beobachtungen stützen die zuvor erarbeitete Ablationstheorie. Aufgrund der um  $1\ \mu\text{m}$  größeren Strukturperiode sind die Interferenzmaxima weiter voneinander entfernt, wodurch nicht mehr die gesamte Kupfer-



schicht auf Schmelztemperatur geheizt wird. Allerdings war bei dem Versuch mit 150 % des Ablationsschwellwertes die Fluenz so stark, dass ein Großteil der Schicht auf die gleiche Weise entfernt wurde, wie für die mit  $\Lambda=1,7\text{ }\mu\text{m}$  strukturierten Proben beschrieben. Die Bereiche, die sich jeweils im Zentrum zwischen vier Löchern befanden, waren nicht der Aufschmelzung ausgesetzt, da die betreffenden Gebiete die größtmögliche Entfernung zu den Maxima der Interferenz-Spots aufweisen. Da es sich bei den verbliebenen Pfeilern um Kupfer handelt, konnte sich weitere Schmelze anlagern, was die Unregelmäßigkeit in der Form erklärt. Die zusammenfließenden Lochzonen in Abb. 43b stellen den Übergang von einwandfreier Ablation zu jener Schichtzerstörung dar, wie sie in Abb. 43a zu sehen ist. Das Fehlen ungebundener Partikel im Inneren der Löcher zeigt, dass sich die erstarrte Schmelze nicht wieder an der Glasoberfläche haftet, sondern ausschließlich in Verbindung mit der Metallschicht auf der Probe verbleibt. Die dickeren Ränder bei niedriger Fluenz sind ein Indiz dafür, dass höhere Laserpulsenergien zu stärkerem Materialausstoß führen [CAZ14]. Bleibt die Energie klein, so reißt die durch den inneren Druck entstehende Wölbung eines Kraters auf und die geschmolzene Schicht wird durch den Druckgradienten und die Oberflächenspannung des Kupfers in Richtung Rand gedrängt, wo sie erstarrt (vgl. [CAZ14, DEY06]). Größere Pulsenergien führen zu stärkerer Glasverdampfung, wodurch mehr Material von der Oberfläche weggeschleudert wird.



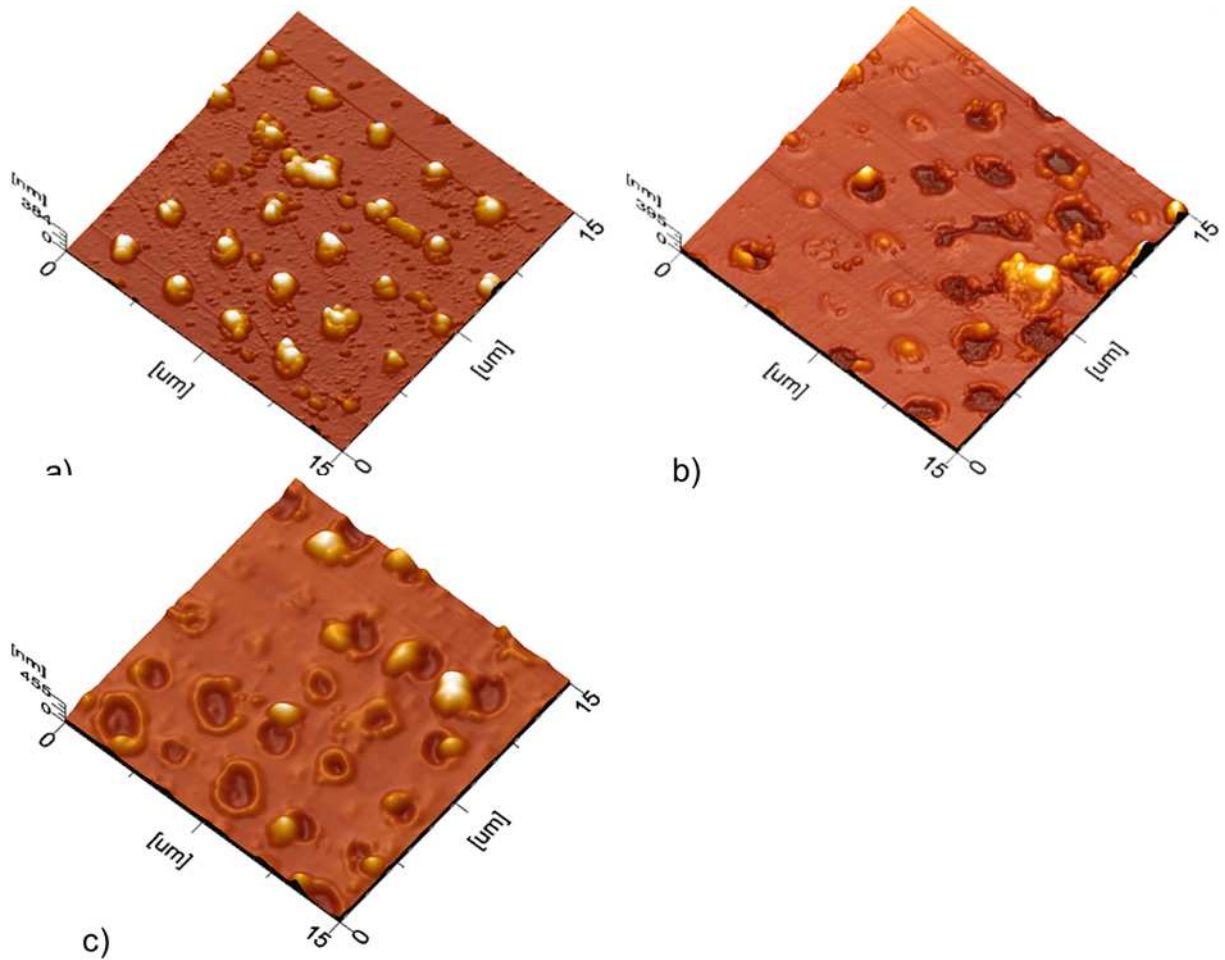


Abb. 43 AFM-Scans von DLIP-strukturierten Kupferelektrodenoberflächen,  $\Lambda=2,7 \mu\text{m}$ . a) 200 %, b) 150 % c) 125 % AS; Im Gegensatz zu den mit  $\Lambda=1,7 \mu\text{m}$  strukturierten Substraten zeigten sich hier keinerlei Delaminationseffekte, die Schicht blieb stabil. Die Strukturen präsentieren sich unregelmäßig, teilweise mit starkem Schmelzfluss zwischen den Zonen der Maxima (b). Es sind zahlreiche und große Ansammlungen von Schmelze zu verzeichnen. In a) ist die Lochstruktur zu periodisch angeordneten Partikeln geschmolzen worden.

### Topographie Kupferdünnschichten: DLIP-Strukturierung mit ns-Pulsen, $\Lambda=4,7 \mu\text{m}$

Nachfolgend sind in Abb. 44 beispielhaft drei AFM-Scans von DLIP-strukturierten Kupferdünnschichten bei  $\Lambda=4,7 \mu\text{m}$  dargestellt. In Abb. 44a, b wurde mit 200 % bzw. 150 % des Ablationsschwellwertes gearbeitet. Es zeigt sich, dass im Unterschied zu  $\Lambda=2,7 \mu\text{m}$  hier auch bei der höchsten Fluenz eine nahezu fehlerfreie Musterabbildung zustande kommt. Beide Abbildungen weisen starke Ähnlichkeiten auf, die Löcher sind rund bis leicht oval ausgebildet und verfügen über wulstartige, aber flache Randzonen. Es existieren vereinzelt Schmelzpartikel, die jedoch in der Mehrzahl der Fälle mit der verbliebenen Kupferschicht verbunden sind. Lediglich im linken mittleren Teil von Abb. 44 b ist ein losgelöstes Teilchen am Lochrand sichtbar. Die Struktur in Abb. 44 c wurde mit einer Fluenz von 125 % der Ab-

tionsschwelle realisiert. Die Löcher sind hier deutlich kleiner, unregelmäßiger geformt und weisen dickere Ränder auf. Links mittig kann ein geschmolzenes Partikel auf einem geschlossenen Loch beobachtet werden. Die Schicht unter dem Teilchen ist in Form eines Lochs eingebrochen, das Substrat wurde jedoch noch nicht freigelegt, was an der fließenden Verbindung zwischen Kraterrand und Kupferschicht ermessen werden kann. Wiederum gibt es keine ungebundenen Teilchen auf dem freigelegten Glas der vollständig ausgebildeten Löcher. Das Abtragsverhalten entspricht damit im Wesentlichen dem der mit  $\Lambda=2,7\text{ }\mu\text{m}$  strukturierten Schichten, bis auf den Fakt dass sich auch Energien  $\geq 200\text{ }\%$  AS zur Bearbeitung der Kupfersubstrate eignen.

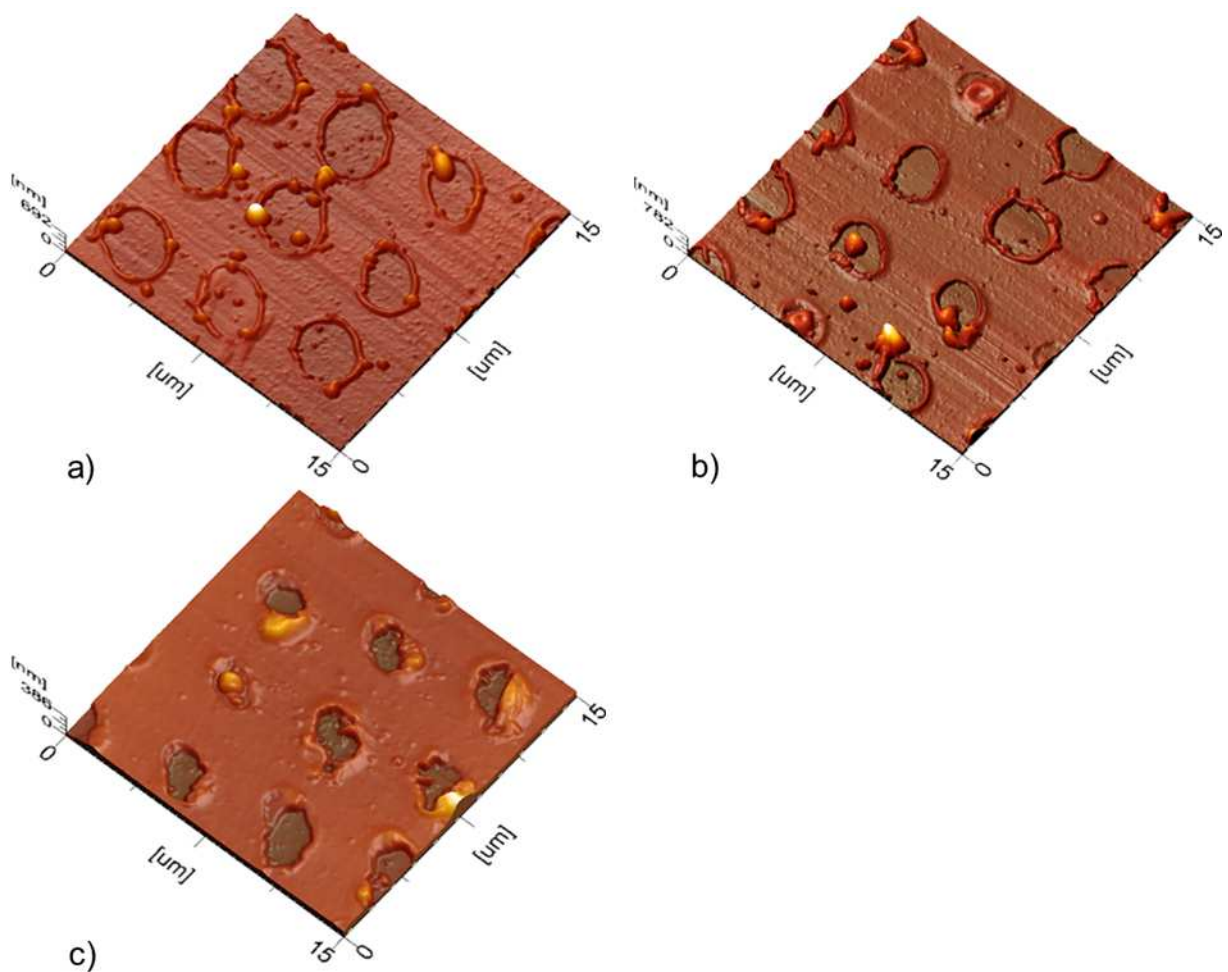


Abb. 44 AFM-Scans von DLIP-strukturierten Kupferelektrodenoberflächen,  $\Lambda=4,7\text{ }\mu\text{m}$ . a) 200 %, b) 150 % c) 125 % AS; Auch hier zeigten sich hier keine Delaminationseffekte. Die Strukturen geraten regelmäßig, der Füllfaktor ist stark an die Fluenz gekoppelt. Bei sinkender Pulsenergie zeigen sich erneut die Unregelmäßigkeiten und Schmelzeinbrüche wie sie in Abb. 43 zu verzeichnen waren. Die Ränder in a) und b) sind relativ sauber ausgeformt, es gibt weniger Schmelze als bei  $\Lambda=2,7\text{ }\mu\text{m}$ .

Um die Richtigkeit der im Vorfeld gemachten Annahmen zu verifizieren, sollen im Folgenden die Ergebnisse einer FEM-Simulation für DLIP-strukturierte Kupferdünnschichten von

$\delta=20$  nm und  $\Lambda=4,7$   $\mu\text{m}$  untersucht werden. Abbildung Abb. 45 stellt diese Ergebnisse in gleicher Reihenfolge dar wie schon an anderer Stelle gezeigt. Sowohl Temperaturverteilung als auch die Visualisierung des geschmolzenen Materials Abb. 44a, b zeigen, dass die Metallschicht in den Bereichen um die Interferenzmaxima herum aufgeschmolzen wird. Zwischen den geschmolzenen Gebieten existieren Areale von  $\approx 3$   $\mu\text{m}$  Breite, in denen sich die Temperatur zwischen  $\approx 500$ – $1100$  K bewegt (Abb. 45a). Die Verflüssigungszone (Abb. 45b) reicht hier ebenso weit ( $\approx 70$ – $80$   $\mu\text{m}$ ) in die Glasoberfläche hinein, wie bei der weiter oben gezeigten Simulation für  $\Lambda=1,7$   $\mu\text{m}$  (Abb. 41b). Ein nennenswerter Unterschied wird auch beim Vergleich von (Abb. 41c) und Abb. 45c sichtbar. Die Vaporisationszonen des Glases sind im Vergleich zu denen des darüberliegenden Kupfers bei  $\Lambda=4,7$   $\mu\text{m}$  schmaler ausgebildet.

Diese Beobachtungen lassen schlussfolgern, dass kleine Strukturperioden die Kupferschichten stark thermisch belasten. Durch die hohe Wärmeleitfähigkeit von Kupfer kommt es bei zu dichten Abständen von Interferenzmaxima zum Aufschmelzen und Absprengen der Metallschicht. Werden die periodischen Maxima-Abstände jedoch vergrößert, bleibt die Temperatur zwischen den Löchern hinreichend klein, und es erfolgt in diesen Zonen kein Schmelzvorgang. Der Materialabtrag erfolgt durch Konvektion und Dampfdruck auf die gleiche Weise, wie schon für  $\Lambda=1,7$   $\mu\text{m}$  beschrieben, mit dem Unterschied, dass nicht die gesamte Schicht entfernt wird, sondern ausschließlich die geschmolzenen Bereiche. Abschließend sollen die Messergebnisse der Topographien zusammengefasst betrachtet werden. Die Diagramme in Abb. 46 zeigen die Tiefen der Löcher gemeinsam mit den Randhöhen sowie die zugehörigen Volumina, jeweils aufgetragen über den Schichtdicken der Proben: a) und b) für  $\Lambda=2,7$   $\mu\text{m}$  bzw. c) und d) für  $\Lambda=4,7$   $\mu\text{m}$ . Die Differenz zwischen aufgeworfenem Rand- und ausgetragenen Lochmaterial liegt durchschnittlich bei  $\approx 1:11$  für  $\Lambda=2,7$   $\mu\text{m}$  und bei  $\approx 1:6$  für  $\Lambda=4,7$   $\mu\text{m}$ . Diese Angaben stellen grobe Abschätzungen dar und sollen lediglich die Größenordnung in dem Verhältnis von abgetragenen zu verdrängtem Material widerspiegeln.

Anhand dieser Messungen wird deutlich, dass, wie in der Modellierung berechnet, tatsächlich eine Ablation von Glas stattgefunden hat, denn die Löcher sind tiefer als die Dicke der Metallbeschichtung. Laut Abb. 46a wird das Glas bei  $\delta=20$  nm bis in eine Tiefe von rund 55 nm abgetragen. Für  $\Lambda=4,7$   $\mu\text{m}$  sind es dagegen  $\approx 30$  nm (Abb. 46a). Durch abschätzenden Vergleich kann gesagt werden, dass die tatsächlich erreichte Strukturtiefe in Glas jener der berechneten Schmelzzone bei ihrer halben Breite in X-Richtung entspricht (vgl. Abb. 41, Abb. 45). Darüber hinaus lässt sich die Aussage treffen, dass wesentlich mehr Material vollstän-

dig von der Probe entfernt wurde, als sich in Form von Randschmelzen oder Schmelzpartikeln an der Oberfläche wieder angelagert hat (vgl. Abb. 46b, c sowie [MAN99]).

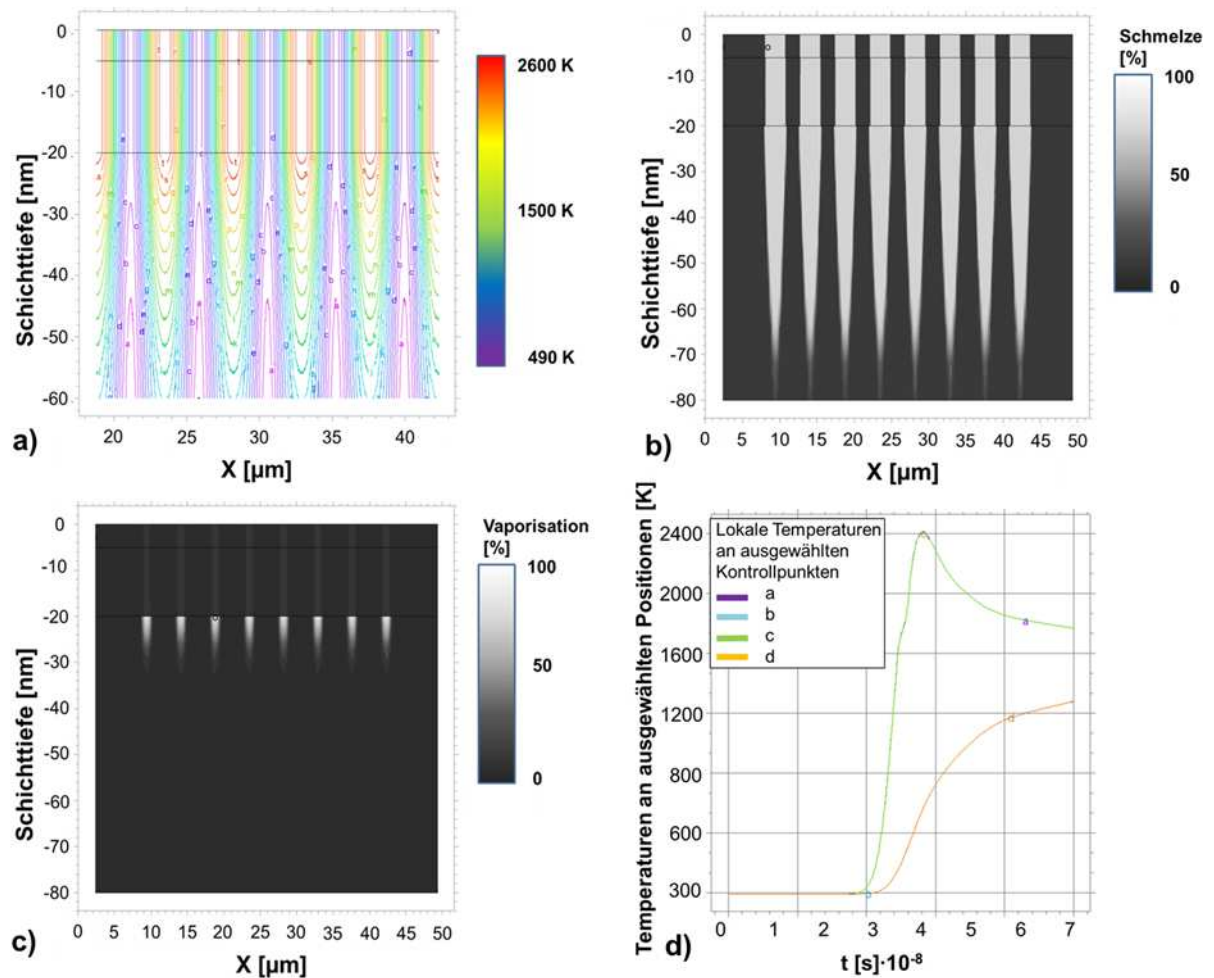


Abb. 45 Ergebnisse der FEM-Berechnung für die DLIP einer 20 nm dicken Kupferschicht,  $t_p=6$  ns,  $\Lambda=4,7$   $\mu\text{m}$ ; a) Wärmeverteilung über dem Querschnitt, b) Darstellung der Schmelze (hellgraue Gebiete) und c) Visualisierung der verdampften Oberflächenbereiche (helle Zonen). In c) sind ausgeprägte Verdampfungszonen innerhalb der Glasschicht zu sehen. Im Metall findet nur wenig Vaporisation statt. Diagramm d) visualisiert den Verlauf der Temperaturen an vier Kontrollpunkten (s.o.) über eine Zeit von 70 ns. Während im Interferenzmaximum der Schmelzpunkt überschritten wird, bleibt das Metall in Minimanähe ungeschmolzen.

Aufgrund der gewonnenen Erkenntnisse und durch die Charakterisierung der AFM-Scans in Abb. 43 und Abb. 44 ist davon auszugehen, dass der Ablationsprozess von Kupferschichten bei Strukturperioden  $\Lambda \geq 2,7$   $\mu\text{m}$  in gleicher Weise abläuft, wie es schon anhand von Abb. 38 für ps-basierte DLIP von Silberelektroden beschrieben wurde.

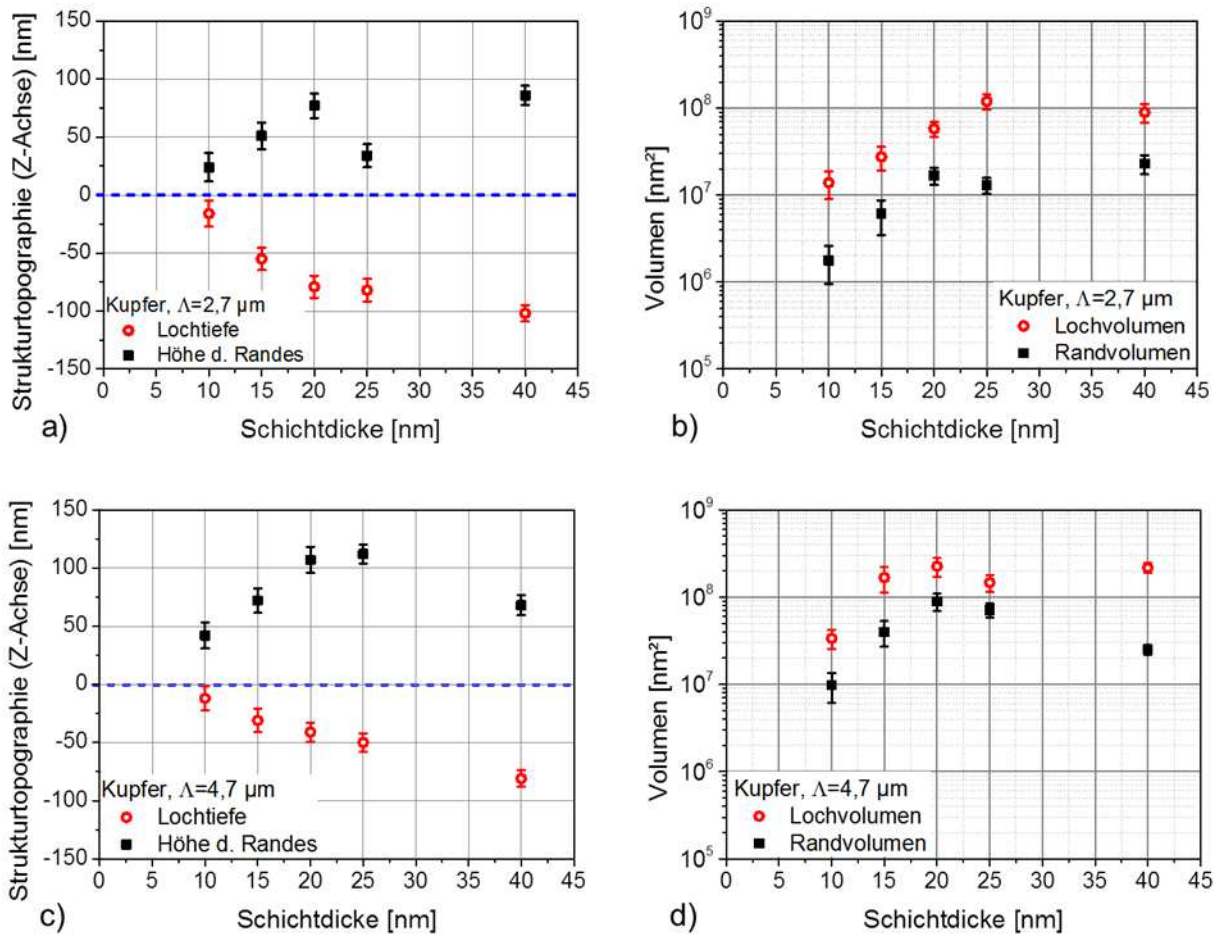


Abb. 46 Lochtiefen Randhöhen sowie Volumina der eingebrachten Strukturmerkmale wurden für Kupferdünnschichten der Strukturperioden 2,7 und 4,7 nm jeweils über den zugehörigen Schichtdicken aufgetragen. In a) und c) stellt die gestrichelte Nulllinie das Bezugsniveau zur unstrukturierten Probenoberfläche dar. Die Lochtiefen wuchsen mit steigender Schichtdicke und liegen zwischen 10–100 nm. Ebenso gewinnen die Randzonen bei größer werdender Schichtstärke an Höhe. Hier konnten Werte von 20–120 nm gemessen werden. Die Volumina zeigen für beide Strukturperioden ein nahezu proportionales Verhalten. Mit zunehmender Schichtdicke zwischen 10–20 nm steigt die Menge an abgetragenem bzw. randbildendem Material an. Ab 25 nm zeigt der Verlauf eine Stagnation bzw. einen Rückgang an (vgl. Randvolumen bei  $\delta=40$  nm in d).

#### 4.5.4 DLIP-Strukturierung von Kupferdünnschichten mit ps-Pulsen

Die topographischen Ansichten einiger mit Pikosekunden-Pulsen strukturierter Kupferdünnschichten ( $\Lambda=2,0 \mu\text{m}$ ,  $d=20$  nm) sind in Abb. 47 dargestellt. Es handelt sich um AFM-Aufnahmen von Gebieten, die mit a) 100 %, b) 150% des Ablationsschwellwertes bestrahlt wurden. Die Abbildungsteile Abb. 47c, d zeigen REM-Aufnahmen der mit 150 % der Ablationsschwelle strukturierten Probe bei unterschiedlicher Vergrößerung. Die Anwendung der niedrigsten Fluenz erzeugt auf der Oberfläche einerseits kraterartige Öffnungen mit unregelmäßigen Durchmessern und Rändern, die abgerissenen Metallgraten gleichen. Anderer-

seits sind auf der rechten Bildseite blasenartige Erhebungen zu erkennen, deren Abstände dem Interferenzmuster entsprechen. An einigen Stellen sind aufgeplatzte Blasen zu beobachten, die kleinere Lochkrater bilden (Abb. 47a). In Abb. 47b zeigt sich ein regelmäßiges Interferenzmuster mit Löchern, die zum überwiegenden Teil im gleichen Durchmesserbereich besitzen. Im rechten unteren Bildteil gibt es bezüglich dessen einige Ausnahmen. Es existiert ein erhöhtes Aufkommen an Schmelze auf den Kraterrändern, die hier auch dichter zusammen und sich teilweise berühren. Auch im Allgemeinen weisen die Lochränder dieses Feldes große, unregelmäßig um die Öffnungen gruppierte Schmelzeablagerungen auf. Anders als in Abb. 47a existieren jedoch keine ausgeprägten Grate rings um die Ablationskrater, die Schmelze erstarrte in vorwiegend abgerundeten Formen und bildete an vielen Stellen einzelne Verdickungen. Die REM-Scans in Abb. 47c und d) liefern höher auflösende Bilder der gleichen Probe. Es ist zu erkennen, dass die Restschmelze in keinem Fall losgelöst auf dem Substratglas im Inneren der Löcher verbleibt, sondern stets mit der verbliebenen Kupferschicht in Verbindung steht. Bei der runden Form der Krater in Abb. 47a handelt es sich um eine Verzerrung, die aus der Verkippung des Probenhalters um  $30^\circ$  resultiert. Es ist des Weiteren festzustellen, dass die aufgeworfenen Kraterränder, von den Schmelzeansammlungen abgesehen, eine relativ glatte, ovale Kontur besitzen (Abb. 47d). Die Zwischenzonen der Löcher weisen keinerlei Merkmale der Modifikation oder Gefügewandlung durch Wärmeeinwirkung auf. Vereinzelt sind sehr kleine Schmelzpartikel in diesen Bereichen zu lokalisieren.

Die Ergebnisse der FEM-Modellierung einer DLIP-strukturierten Kupferschicht mit  $\delta = 20$  nm und  $\Lambda = 2,0$   $\mu\text{m}$  sind in Abb. 48 aufgetragen. Anhand der Temperaturverteilung (Abb. 47a) und der Ausbildung der Schmelzzonen (Abb. 48b) lässt sich feststellen, dass die Kupferschicht im direkten Umfeld der Interferenzmaxima modifiziert wird. In den Zwischenzonen sinkt die Temperatur mit großem Gradienten bis auf  $\approx 300$  K ab. Die Glasoberfläche wird bis in einen Bereich von  $\approx 10$  nm aufgeschmolzen, wobei die Breite dieser Bereiche jener der darüber liegenden Kupferschmelze entspricht. Bei der Betrachtung des Verdampfungsdiagramms (Abb. 48c) sind im Kupfer senkrecht nach unten verlaufende Zonen mittelstarker Vaporisation zu sehen, an welche sich im Gebiet der Substratgrenze etwas breitere und intensivere Räume der Glasverdampfung anschließen (im Bild durch weißen Ring markiert). Die Tiefe dieser Vaporisationsvolumina beträgt rund 3–4 nm. Beim Vergleich von Abb. 48 mit Abb. 37 fällt die große Ähnlichkeit beider Darstellungen auf. Sowohl Temperaturverlauf als auch Schmelze- und Vaporisationsverteilung zeigen nahezu identische Eigenschaften.



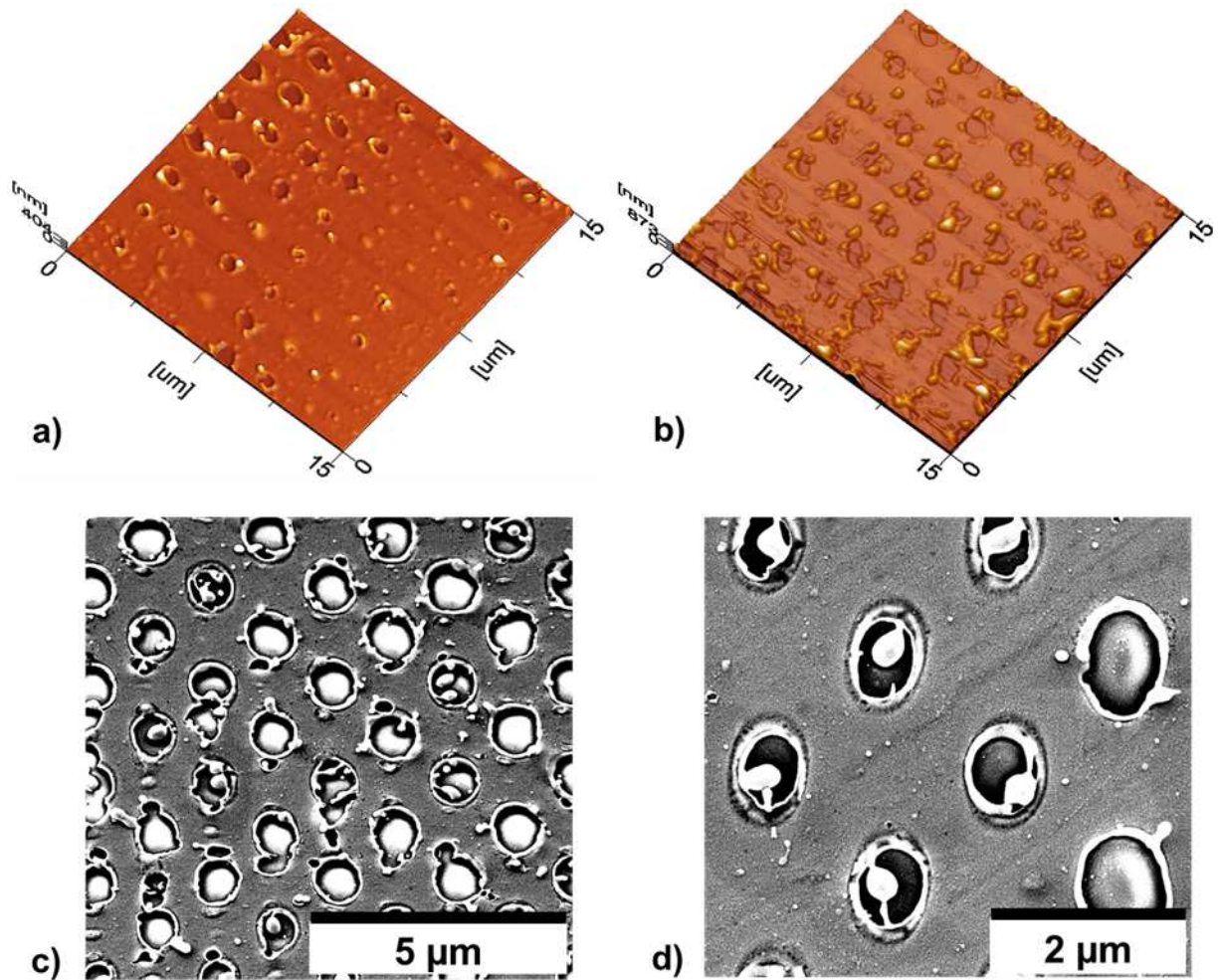


Abb. 47 Mikroskopische Aufnahmen mit ps-Pulsen DLIP-strukturierter Kupfer Dünnschichten von  $\delta=20$  nm und  $\Lambda=2,0$   $\mu\text{m}$ ,  $t_p=35$  ps. In a) und b) sind AFM-Scans mit  $\Phi=110$  % AS bzw.  $\Phi=125$  % AS zu sehen, in c) und d) die dazugehörigen REM-Aufnahmen. Ein interessantes Detail zeigt sich in den Schmelzeresten, die fast ausschließlich mit der verbliebenen Kupferschicht in Verbindung stehen und niemals ungebunden auf dem bloßgelegten Glassubstrat zu finden sind. In diesem Effekt zeigt sich die große Oberflächenspannung von Kupferschmelze gegenüber Glas; es findet keine Benetzung statt.

Werden diesem Vergleich die entsprechenden AFM-Aufnahmen der beiden Materialien hinzugezogen (Abb. 47a, b und Abb. 36a), so sind auch dort Ähnlichkeiten zu erkennen. Der maßgebliche Unterschied in diesen Bildern besteht darin, dass nach dem Strukturieren der Silberschichten insgesamt weniger Schmelze auf der Oberfläche verbleibt und diese Schmelze sich in kalottenartigen Einzelpartikeln um die Kraterränder anordnet, während das geschmolzene Material auf den Kupferproben dazu neigt, in knotenartig zusammenhängenden und unregelmäßig verteilten Spritzern zu erstarren. Aufgrund dieser Beobachtungen kann davon ausgegangen werden, dass der DLIP-Strukturierung von Silber- und Kupferdünnschichten mit Pikosekunden-Pulsen die gleiche Ablationsmechanik zugrunde liegt. Die Verläufe der simulierten Temperaturen an den vier charakteristischen Kontrollpositionen zeigen

gleichfalls einen nahezu identischen qualitativen Verlauf im Vergleich mit den Simulationsergebnissen für Silber (vgl. Abb. 48, Abb. 37). Das erhöhte Volumen an Restschmelze beim Strukturieren der Kupferschichten kann wiederum mit der materialspezifischen Schmelz- und Verdampfungsenthalpie erklärt werden. Um Schmelzen von Kupfer müssen  $205 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$  aufgebracht werden, während es für Silber  $104 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$  sind (vgl. S.79). In einem ähnlichen Verhältnis stehen die Verdampfungswärmen der beiden Stoffe zueinander:  $q_{v,\text{Cu}}=4650 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$  und  $q_{v,\text{Ag}}=2357 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$  [CHA10; RIC74; FAL96]. Obgleich die Ablationsschwellwerte beider Metallschichten nicht wesentlich voneinander abweichen (vgl. Tabelle 3 und Abb. 27) kann aufgrund der geringeren Schmelz- bzw. Verdampfungsenthalpie bei gleicher relativer Fluenz mehr Silber abgetragen werden als Kupfer.

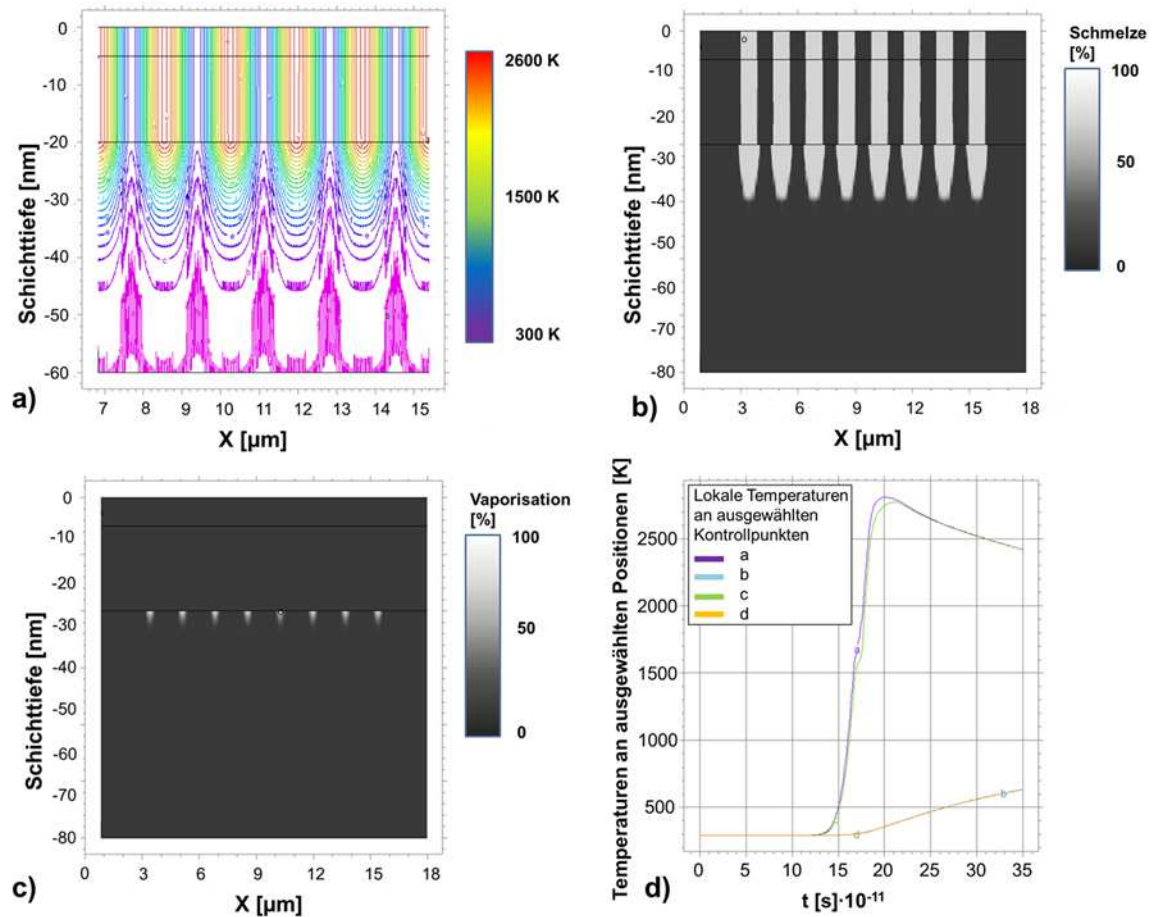


Abb. 48 Ergebnisse der FEM-Berechnung für mittels 35 ps-Pulsen DLIP-strukturierte Kupferelektroden,  $\Lambda=1,7 \mu\text{m}$ . a) Wärmeverteilung über dem Querschnitt, b) Darstellung der Schmelze (hellgraue Gebiete) und c) Visualisierung der verdampften Oberflächenbereiche (helle Zonen). Deutlich zu erkennen ist jedoch in a) und b), dass die Gebiete zwischen den aufgeheizten Interferenzmaxima trotzdem weitgehend kalt bleiben und nicht geschmolzen werden. Die Glasverdampfung, welche in einem sehr flachen Bereich stattfindet, wurde an einem der Interferenzmaxima mit einem weißen Kreis umrahmt (c).



Abschließend sollen die Messungen der Topographieprofile Gegenstand der Betrachtung sein. In Abb. 49a sind die Ergebnisse der Lochprofilmessung und in Abb. 49b die der Strukturvolumina für eine Schicht der Dicke  $\delta=20$  nm aufgetragen. Wiederum markiert die blau gestrichelte Linie das Nullniveau der unstrukturierten Metalloberfläche. Es kann ein Tiefenwert von  $\approx 30$  nm abgelesen werden, die Randhöhe beträgt durchschnittlich 60 nm. Das Volumen des Randes steht mit dem des Loches im Verhältnis rund 1:10. Damit kann einerseits untermauert werden, dass die im Glas ausgetragenen Tiefen im Bereich der mittels Simulation errechneten Werte liegen. Andererseits wurde rund dreimal mehr Material entfernt, als auf der Oberfläche angelagert. Dies bedeutet, dass es während der Prozedur zu einem vollständigen Abtrag kam, bei dem Material von der Oberfläche weggetragen worden sein muss. Allerdings wurde weniger ablatiert, als bei den Vergleichsproben aus Silber, für die das Verhältnis von Rand-/Lochvolumina bei  $\approx 1:20$  gelegen hatte (vgl. Abb. 39b). Auch dieser Sachverhalt stützt das weiter oben beschriebene theoretische Ablationsmodell für Kupfer- und Silberdünnschichten im ps-Regime.

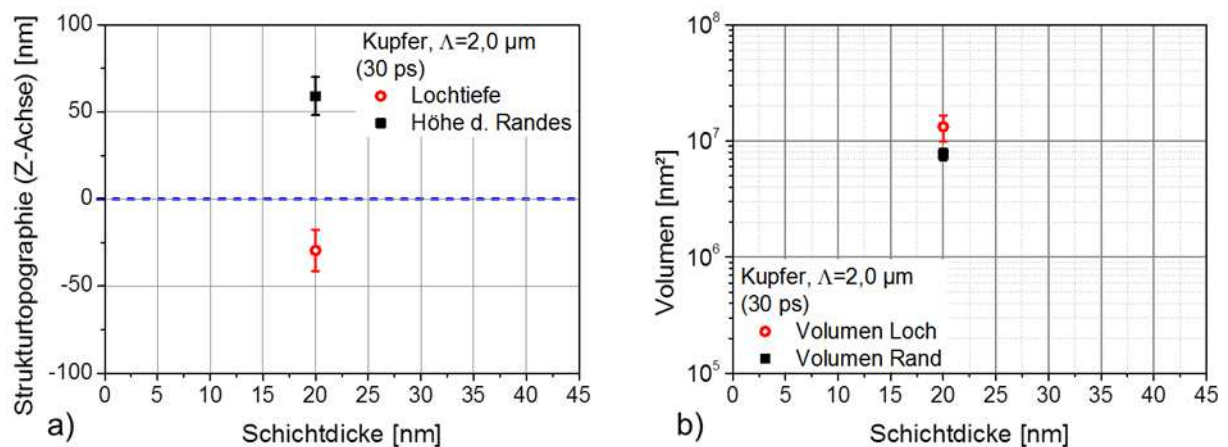


Abb. 49 Ermittelte Strukturtiefen (a) und Volumina (b) für die ps-DLIP von Kupferelektroden ( $\delta=20$  nm). Die Differenz bei den Volumina ist sehr viel geringer als bei Vergleichsexperimenten mit ns-Pulsen.

#### 4.5.5 DLIP-Strukturierung von Aluminiumdünnschichten mit ns-Pulsen

##### Topographie Aluminiumdünnschichten: DLIP-Strukturierung mit ns-Pulsen, $\Lambda=1,7$ $\mu\text{m}$

Die in Abb. 50 dargestellten AFM-Scans zeigen Ausschnitte DLIP-strukturierter Aluminiumschichten mit einer Periode von  $\Lambda=1,7$   $\mu\text{m}$ . Die Proben in Bildteil a) und b) haben eine Dicke von  $\delta=20$  nm, die Schichten in c) und d) sind jeweils 40 nm dick. Strukturiert wurde in a) mit

125 % und in b) mit 150 % AS. Während die Löcher in Abb. 50a leicht unregelmäßig geformt sind und ihre Durchmesser stark variieren, weisen die Abtragsstellen in Abb. 50b eine weitgehend gleichmäßig ovale Form sowie einheitliche Durchmesser auf. Letztere sind bei der mit höherer Fluenz bearbeiteten Probe deutlich größer ausgebildet. Die Stege des verbleibenden Schichtmaterials zwischen den Löchern haben daher schmalere Abmessungen als in Abb. 50a. Beide Abbildungen lassen keine unregelmäßigen Schmelzeansammlungen erkennen. Die Kraterränder haben verhältnismäßig niedrige Höhen und abgerundete bis glatte Konturen.

Die Schichten mit der doppelten Stärke wurden mit 150 % (Abb. 50c) bzw. 200 % (Abb. 50d) des Ablationsschwellwertes bestrahlt. Dabei entspricht das Erscheinungsbild von Abb. 50c prinzipiell dem von Abb. 50b, mit dem Unterschied, dass die Konturen in c) stärker hervortreten wodurch die Struktur plastischer und tiefer wirkt. Auch die metallischen Stege zwischen den Löchern weisen in etwa die gleichen Flächenabmessungen auf wie sie in b) zu sehen sind. Vereinzelt zeigen sich an den Innenrändern der Löcher Abstufungen. Als weitere Auffälligkeit müssen die knotenartigen Schmelzeansammlungen in der Bildmitte genannt werden, die sich an mehreren Stellen im Zentrum von jeweils vier Ablationskratern gebildet haben. Ebendiese Anhäufungen erstarrter Schmelze finden sich in Abb. 50d auf dem gesamten Scanbereich. Die Abstände dieser rundlich geformten, glatt konturierten Erhebungen entsprechen exakt der Strukturperiode von  $1,7 \mu\text{m}$ . Sie sind untereinander zu meist durch dünne metallische Stege verbunden, jedoch sind diese Verbindungen an mehreren Stellen unterbrochen. Die Bereiche, welche von den Erhebungen und den Metallbrücken eingeschlossen werden, haben einen glatten Grund und besitzen eine quadratisch anmutende Form. Es gibt sehr wenige Partikel von erstarrter Schmelze auf den Grundflächen dieser Bereiche. Bei dem Gebiet in Abb. 50a handelt es sich um einen mit inhomogener Fluenz strukturierten Bereich. Minimale Schwankungen in der Pulsenergie sind verantwortlich für die unterschiedlichen Abmessungen der Lochkrater. Derartige Abschnitte sind von besonderem Interesse, wenn es darum geht, mehr über das Ablationsverhalten herauszufinden. Anhand dieses Bildes kann gezeigt werden, wie Lochbildung in einem bestimmten Fluenzbereich abläuft. Anhand der Tiefe des kleinsten Loches (rechte Bildmitte) lässt sich abschätzen, dass die Krater sich bereits bei niedriger Fluenz öffnen, ihre vollständige Abtragtiefe aber erst mit höheren Energien pro Flächeneinheit erreichen. Den Kraterrand bildet sich eine kleine Schmelzzone, die sich in geringem Maße über die ursprüngliche Schicht erhebt. Mit größer werdender Energie (Bildteil Mitte unten) wachsen die Lochbereiche zusammen und die Me-

tallschicht zwischen ihnen schrumpft zu schmalen Stegen, während die Kratertiefe wächst. Ist die Schicht dick genug, so wird bei entsprechend hoher Energie viel Metallschmelze verschoben. Die erstarrten Anhäufungen dieser Schmelzflüsse sind in Abb. 50d zu sehen. Die flüssige Schmelze wird also durch Konvektionsströme aus den Hauptwärmeeinflusszonen verdrängt und sammelt sich, wie schon für Abb. 50c beschrieben, im Zentrum von jeweils vier aneinander grenzenden Löchern, da diese Stellen nahezu fluenzfrei bleiben und daher eine niedrige Temperatur aufweisen.

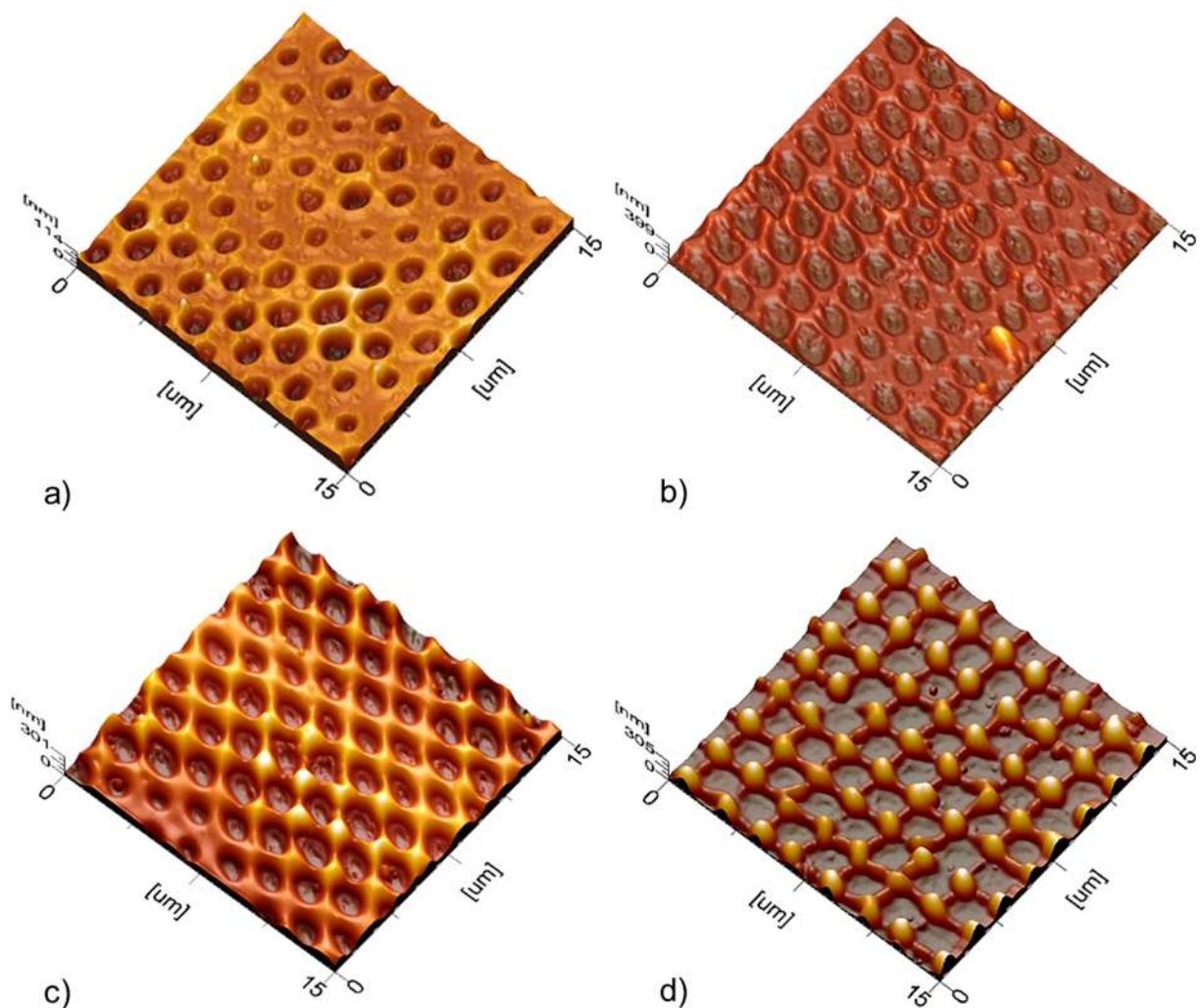


Abb. 50 AFM Aufnahmen von DLIP-strukturierten Aluminium-Dünnschichtelektroden;  $\Lambda=1,7 \mu\text{m}$ . Die eingesetzten Fluenzen betrugen: a)  $\Phi=100 \text{ \% AS}$ , b)  $\Phi=125 \text{ \% AS}$ , c)  $\Phi=150 \text{ \% AS}$  und d)  $\Phi=200 \text{ \% AS}$ . Es ist zu erkennen, wie die Breite der gitterbildenden Stege mit wachsender Pulsenergie abnimmt, bis es letztendlich zur Inselbildung kommt, wie sie bereits bei ns-strukturiertem Kupfer in Abb. 43a zu beobachten war.

Die Darstellungen in Abb. 51 zeigen die Probenoberfläche aus Abb. 50b als REM-Aufnahme. Der größere Ausschnitt in Abb. 51a lässt eine über die gesamte Fläche gleichmäßig geartete Struktur mit leicht oval geformten Löchern erkennen. Abb. 51b zeigt eine Vergrößerung

dieses Areals. Von besonderem Interesse sind hierbei die Zonen zwischen den Löchern. Es sind helle Linien an den Stellen zu erkennen, wo die Schmelzzonen der jeweiligen Wärmeinflussbereiche zusammenstoßen. Des Weiteren sind leichte Unregelmäßigkeiten in den Formen der Löcher zu verzeichnen. Einige wenige Schmelzpartikel befinden sich auf den Zwischenzonen der Löcher oder an den inneren Kraterändern selbst. Die Gebiete zwischen den Kratern erscheinen glatt und störstellenfrei.

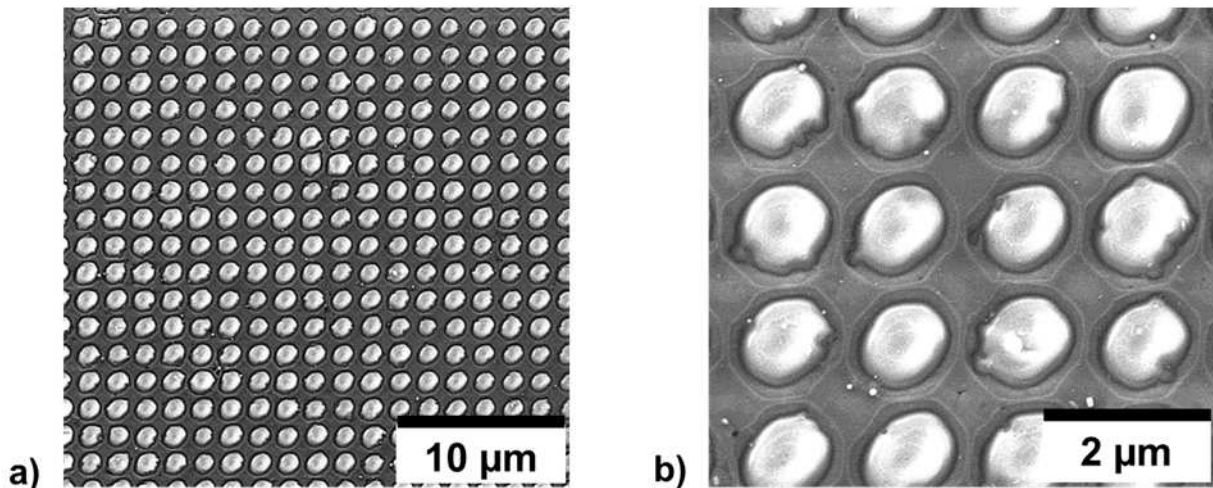


Abb. 51 REM-Aufnahmen einer 20 nm starken Aluminiumschicht, die mittels 6 ns Pulsen DLIP-strukturiert wurde;  $\Lambda=1,7 \mu\text{m}$ . Das Muster stellt sich über weite Flächen hin sehr regelmäßig dar. Es sind keine erstarrten Schmelzpartikel zu verzeichnen (a). Die weiße Linie in (b) markiert den Grat, wo zwei Schmelzflüsse entgegengesetzter Bewegungsrichtung zusammengestoßen und erstarrt sind. Die Ausformung der Löcher ist nicht vollkommen rund oder oval, sondern weist einige Unregelmäßigkeiten auf. Die helle Farbe des Kratergrundes lässt auf schlechte Leitfähigkeit und damit auf Glassubstrat schließen.

Die mit dem Rasterelektronenmikroskop gewonnenen Bilder ergänzen die mittels AFM-Aufnahmen erlangten Erkenntnisse und bestätigen darüber hinaus das Zusammenfließen der Schmelze in den Grenzbereichen der Krateränder. Die weißen Linien in diesen Zwischengebieten markieren dabei die maximale Höhe der aufgeworfenen Schmelze. Es ist zu sehen, dass auf der untersuchten Fläche die Fluenz nicht ausreichte, um zentrale Schmelzeansammlungen zu generieren, wie sie in Abb. 50d vorkommen. Außerdem ist zu bemerken, dass die Bodenbereiche der Krater sehr hell gefärbt sind, was auf schlechte Leitfähigkeit schließen lässt. Es ist daher naheliegend anzunehmen, dass die Löcher durch die Aluminiumschicht bis auf das Glassubstrat reichen.

Um ein vollständigeres Bild vom Ablationsprozess bei Aluminiumdünnschichten zu erhalten, wurde wiederum eine FEM-Simulation durchgeführt. Die Ergebnisse sind in den Diagrammen von Abb. 52 aufgetragen. Die Verteilung der Temperatur (Abb. 52a) zeigt um die Berei-

che der Interferenzmaxima herum sich gleichmäßig senkrecht ausbreitende Wärmezonen. An der Grenzschicht zum Substrat verändert sich diese Charakteristik in der Art, dass die Temperaturzone linear mit zunehmender Schichttiefe schmaler wird. In den Gebieten zwischen den Maxima fällt das Temperaturniveau bis auf 300 K. Die Darstellung des aufgeschmolzenen Materials (Abb. 52b) spiegelt diese Wärmeverteilung wider. Es sind scharf abgegrenzte Schmelzzonen einer Breite von  $\approx 1,3 \mu\text{m}$  zu erkennen, zwischen denen sich solides Metall befindet. Das Glas wird bis in Tiefen von 75–80 nm ebenfalls geschmolzen, wobei sich an der Grenzfläche ein minimaler Sprung in der Zonenbreite ausmachen lässt. Die Breite der Gebiete von verflüssigtem Substrat nimmt gleichbleibend in linearer Weise mit zunehmender Tiefe ab. Im unteren Teil (ab -63 nm) ist an der reduzierten Helligkeit der Darstellung zu sehen, dass ein teilweises Aufschmelzen erfolgt. Die Verdampfungszonen in Abb. 52c mit ihrer hellen Kontrastierung sind ein Indikator für hohe Vaporisationsraten in unmittelbarer Nähe der Interferenzmaxima. Diese Bereiche haben auf der Beschichtungsseite einen Durchmesser von  $\approx 5 \mu\text{m}$ , wobei sie die gesamte Schicht in gleichbleibender Stärke durchdringen. Ab der Glasgrenze ist ein Intensitätssprung zu schwächerer Vaporisation zu verzeichnen, und die Verdampfungsgebiete werden dort schmaler. Eine Umwandlung von Glas in die Gasphase ist bis in Substrattiefen von 8–10 nm zu erkennen.

Das Absinken der Temperatur in den Zonen der Interferenzminima bedeutet, dass diese Bereiche von der Laserenergie vollkommen unbeeinflusst bleiben. Dieser Fakt steht allerdings im Widerspruch zu den Informationen, die aus Abb. 51b gewonnen werden können, denn dort ist eindeutig zu sehen, dass der Einfluss der Wärmezonen bis zur Mitte der metallischen Stege reicht. Als weiteres Indiz können die AFM-Scans aus Abb. 50c, d angeführt werden, die belegen, dass Schmelze, entsprechende Fluenzen vorausgesetzt, sogar bis an die Mittelpunkte von vier angrenzenden Ablationskratern verschoben wird. Bei diesen Stellen handelt es sich jedoch um die geometrisch am weitesten von den Maxima entfernten Gebiete. Zu erklären ist diese Diskrepanz zum Simulationsergebnis damit, dass die Modellrechnung zwar den Wärme-, nicht aber den Schmelzeffluss auf der Probe erfasst. Durch die Verlagerung verflüssigten Materials infolge von Konvektionsströmungen (Marangoni-Konvektion [GRÜ01; NEP02] und bei der Verdampfung entstehenden Druckgradienten, kommt es auch zur thermischen Modifikation der überdeckten Aluminiumschichten. Das Metall besitzt einen Schmelzpunkt von  $T_{s\_Al}=933,4 \text{ K}$  und mit  $\chi_{Al}=235 \text{ W/m}\cdot\text{K}$  eine um mehr als 41 % niedrigere Wärmeleitfähigkeit als Kupfer [MAT15; IAE08]. Die Siedetemperatur von Aluminium beträgt 2743 K [WAK07; HUL63] und liegt damit 125 K unterhalb der Verdamp-

fungstemperatur von Kupfer. Aufgrund der geringeren Wärmeleitfähigkeit wird während der Strukturierungen mit der kleinsten Periode ( $\Lambda=1,7 \mu\text{m}$ ) bei Aluminiumproben nicht die gesamte Schicht aufgeschmolzen, sondern nur die Bereiche in unmittelbarer Nähe der Interferenzmaxima. Auch kann durch den kleineren Wärmestrom in Substratrichtung keine starke Vaporisationszone ausgebildet werden. Im Unterschied zu den Modellsimulationen von Silber- und Kupferschichten zeigt die Aluminiumprobe daher eine sehr hohe Verdampfungsrate innerhalb der Metallschicht. Das Glassubstrat erfährt mäßige bis schwache Vaporisation.

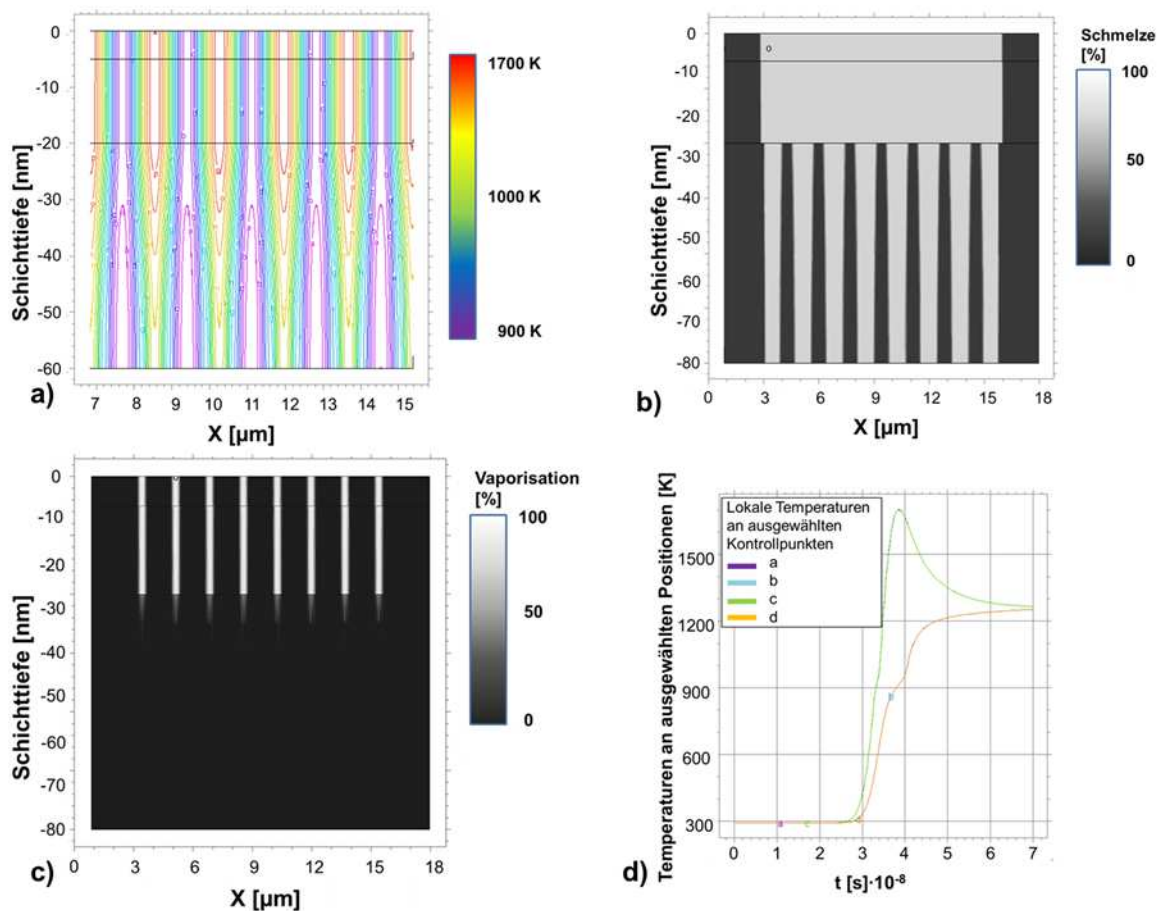


Abb. 52 Ergebnisse der FEM-Berechnung für die ns-DLIP einer 20 nm dicken Aluminiumschicht mit einer Strukturperiode von  $1,7 \mu\text{m}$ ; a) Wärmeverteilung über dem Querschnitt, b) Darstellung der Schmelze (hellgraue Gebiete) und c) Visualisierung der verdampften Oberflächenbereiche (helle Zonen). Das Teilbild b) lässt die eine Trennungszone von rund  $0,8 \mu\text{m}$  Breite zwischen den einzelnen Schmelzzonen erkennen. In c) sind schmale Verdampfungszone hauptsächlich innerhalb der Aluminiumschicht zu erkennen. Die Ausprägung der Wärmezone zeigt wiederum, wie für ns-Ablation typisch, eine längliche, sich keilartig in das Substrat ausbreitende Formcharakteristik. An den Temperaturverlaufskurven (d) ist abzulesen, dass der Schmelzpunkt von Al sowohl an den Maxima, wie auch den Minima überschritten wird. Die Maximaltemperatur von 1700 K stellt sich rund 8 ns nach Pulsbeginn (bei  $t=24 \text{ ns}$ ) ein.

Hierin ist eine der Hauptursachen für das Zustandekommen des ausgeprägten lateralen Schmelzflusses zu sehen. Die Volumina nahe den Interferenzmaxima werden geschmolzen,



und in ihren Zentren etabliert sich eine Verdampfungszone mit hohem innerem Gasdruck, welcher sich mittels des folgenden Zusammenhangs beschreiben lässt [HUR14]:

$$p_{Gas} = \frac{F_{Konv}}{A_V} \quad (39)$$

Dabei steht  $p_a$  für den Gasdruck,  $F_{Konv}$  ist die Kraft, durch die der Konvektionsvorgang angetrieben wird.  $A_V$  bezeichnet die Fläche des Volumens, welches die Gasphase einschließt und das eine zylindrische Form besitzt. Bei einem angenommen Durchmesser der Verdampfungszone von 500 nm und einer Schichtdicke von 20 nm entfallen rechnerisch auf den Zylindermantel  $\approx 15\%$  der durch den Gasdruck hervorgerufenen Kraft. Das heißt, dieser Anteil des Drucks ist verfügbar, um die Aluminiumschmelze in Richtung Kraterrand zu bewegen. Der überwiegende Teil der Energie wird dazu aufgewendet, weiteres Material vollständig von der Oberfläche zu entfernen. Um diese Theorie zu untermauern, sollen als nächstes die Diagramme der Ablationstiefen und deren Volumina analysiert werden (Abb. 53).

Aus Abb. 53a lässt sich entnehmen, dass die mittleren Strukturtiefen mit zunehmender Schichtdicke kontinuierlich wachsen, während die Höhen der Kraterränder unter Beachtung der Fehlerbalken mit  $(20 \pm 8)$  nm nahezu konstant bleiben. Die Volumina der Löcher (Abb. 53 b) bilden wiederum ein Vielfaches der Kraterrand-Volumina, für die Schichtdicken ab 20 nm liegt das Verhältnis aus Loch- und Randvolumen bereits bei Werten  $\geq 35$ . Daran kann abgemessen werden, dass wesentlich mehr Material von der Probe entfernt wurde, als in Form von Restschmelze auf dem Substrat verblieben ist

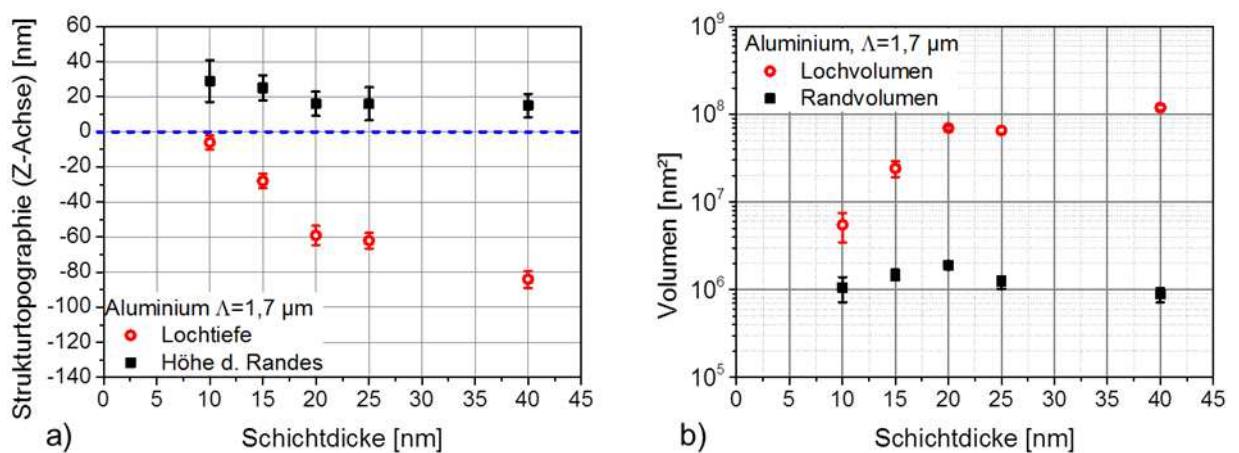


Abb. 53 Auftragung der Ablationstiefen und Volumina, die für ns-DLIP Experimente mit Aluminiumschichten bei  $\Lambda = 1,7 \mu\text{m}$  gemessen wurden. Die blau gestrichelte Linie in a) gibt wiederum das Nullniveau der unbearbeiteten Oberfläche an. Es werden maximale Strukturaspekte von rund 115 nm erreicht. Dabei steigt das Aspektverhältnis mit zunehmender Schichtstärke kontinuierlich an. In b) ist ein ähnliches Verhalten für die Volumina zu beobachten.

Rückblickend auf obenstehende Abschätzung kann davon ausgegangen werden, dass tatsächlich ein Großteil des durch die Aluminiumverdampfung entstehenden Gasdrucks zur vollständigen Ablation beiträgt, während ein geringer Teil dieser Energie für die Verschiebung der Schmelze verantwortlich ist. Hinzugerechnet werden muss auch der Anteil von verdampfendem Glas, der bei den Aluminiumproben kleiner ausfällt als bei Kupfer- und Silbersubstraten. Mit Hilfe dieser Informationen lässt sich ein einfaches Modell der hier vorliegenden Ablationsmechanik konstruieren, dessen Eigenschaften jedoch weitgehend dem ps-Ablationsmodell für Silberschichten entspricht (vgl. Abb. 38). Der einzige nennenswerte Unterschied besteht in einem stärkeren Durchheizen der interstitiellen Metallschichten aufgrund der größeren Pulsdauer. Dadurch kommt es zu verstärkten und weitreichenden Kristallneubildungen (Rekristallisation). Wegen des marginalen damit verbundenen Wissenszuwachses wird auf die zusätzliche Abbildung eines weiteren Ablationsschemas an dieser Stelle verzichtet.

Die Oberflächenspannung von Aluminium wird mit  $\sigma_{\text{Al}} = 0,868 - 0,152(T - T_M) \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$  angegeben [HAT84] und liegt damit im Bereich derer von Glas und Silber. Dies erklärt die allgemein geringe Tendenz des Leichtmetalls zur Delamination während der Strukturierungsphase (vgl. Abschnitt 4.5.3 und 4.5.4).

### **Topographie Aluminiumdünnschichten: DLIP-Strukturierung mit ns-Pulsen, $\Lambda=2,7$ und $4,7 \mu\text{m}$**

Im Folgenden sollen nun die Ergebnisse der Charakterisierung von mit  $2,7 \mu\text{m}$  und  $4,7 \mu\text{m}$  strukturierten Kupferdünnschichten betrachtet werden. Beispielhaft sind in Abb. 54 die AFM-Aufnahmen von vier unterschiedlichen Schichtdicken dargestellt, die jeweils mit 125 % ihres Ablationsschwellwertes bestrahlt wurden. Der in Abb. 54a gezeigte Ausschnitt stammt von einer Probe mit  $\delta=10 \text{ nm}$ . Die Struktur ist in großen Teilen geschmolzen und die Löcher sind unregelmäßig geformt, so dass das periodische Muster nicht einwandfrei zu identifizieren ist. An mehreren Stellen, besonders im unteren Bildabschnitt ist starker Schmelzeffluss zu erkennen. Die Stege zwischen den einzelnen Kratern gleichen in ihrer Breite zum Großteil den Durchmessern der Löcher. Auf ihren Oberflächen zeigt sich eine unregelmäßig wellige Struktur, die an den Rändern von Schmelzverwerfungen gesäumt ist. Die in Abb. 54b dargestellte Oberfläche stammt von einem mit  $15 \text{ nm}$  Kupfer bedampften Substrat. Obgleich die Löcher eine durchweg ungleichmäßige Ausprägung zeigen, ist die Grundstruktur hier wesentlich kontrastierter zu sehen als in Abb. 54a. Die intermetallischen Flächen zwischen den



flach umrandeten Kratern sind glatt und weisen keinen nennenswerten Unterschied zur Qualität des unstrukturierten Referenzmaterials auf (vgl. Abb. 28d). Auch die Randschmelzen der ablatierten Bezirke sind glatt konturiert. Auch die typisch ovale Form der Löcher lässt sich anhand der Abbildung leicht nachweisen. Jeweils links und rechts der Bildmitte befindet sich ein minimal geöffneter Ablationskrater. Abgesehen von zahlreichen Schmelzspritzern stellt Abb. 54c eine nahezu fehlerfrei strukturierte Oberfläche dar. Bis auf zwei Ausnahmen im rechten unteren Bildsegment haben alle Öffnungen den gleichen Durchmesser und teilen die gleiche Orientierung hinsichtlich ihrer länglichen Form. An den Rändern sind kleine Unregelmäßigkeiten zu verzeichnen, die jedoch nicht in dem Maße hervortreten wie in Abb. 54a und b). Abgesehen von den bereits erwähnten Spritzern erstarrten Materials ist die metallische Oberfläche glatt und eben. Es treten sehr flache Kraterränder auf. Die Verbindungsstege zwischen den Öffnungen haben ungefähr die halbe Breite der Lochdurchmesser. Die Struktur mit der höchsten Qualität ist in Abb. 54d zu sehen. Das Muster wirkt durch seine große Ablationstiefe sehr plastisch, die Löcher sind fehlerfrei ausgebildet, und es existieren äußerst kleine und vereinzelt Mengen von Schmelze rings um die Lochränder.

Die Gebiete zwischen den Öffnungen weisen eine leicht gewellte Oberflächenstruktur auf. Bis auf drei kleinere prominente Partikel können keine nennenswerten Ansammlungen von Restschmelze verzeichnet werden. Wie anhand dieser AFM-Scans beispielhaft gezeigt werden konnte, haben sich sehr dünne Metallschichten stets problematisch für die Bearbeitung mittels DLIP erwiesen. Resultate hinreichender Qualität wurden für die Mehrzahl aller getesteten Substrate ab einer Schichtstärke von 15 nm erzielt. Diese Beobachtung gilt für alle drei untersuchten Strukturperioden gleichermaßen. Eine Erklärung hierfür ist in der schichtdickenabhängigen Schmelzbaddynamik der Metalle zu finden. Die Wechselwirkung von Laserpuls und Material führt zu Druckgradienten und damit zu sog. Spallationseffekten, die sich wellenartig um das Zentrum des Energieeintrags ausbreiten. Bei sehr dünnen Schichten und entsprechend hohen Fluenzen, kann es in Abhängigkeit von spezifischen Schmelze-Eigenschaften wie Oberflächenenergie und Viskosität zu Abrissen oder Verschiebungen im Materialfluss kommen [HUR14; GRÜ01]. Die unregelmäßige Struktur auf dem metallischen Teil der Oberfläche von Abb. 54d lässt darauf schließen, dass Schmelze von den Kraterrändern bis in diese Bereiche vordringen und die Metallschicht benetzen konnte

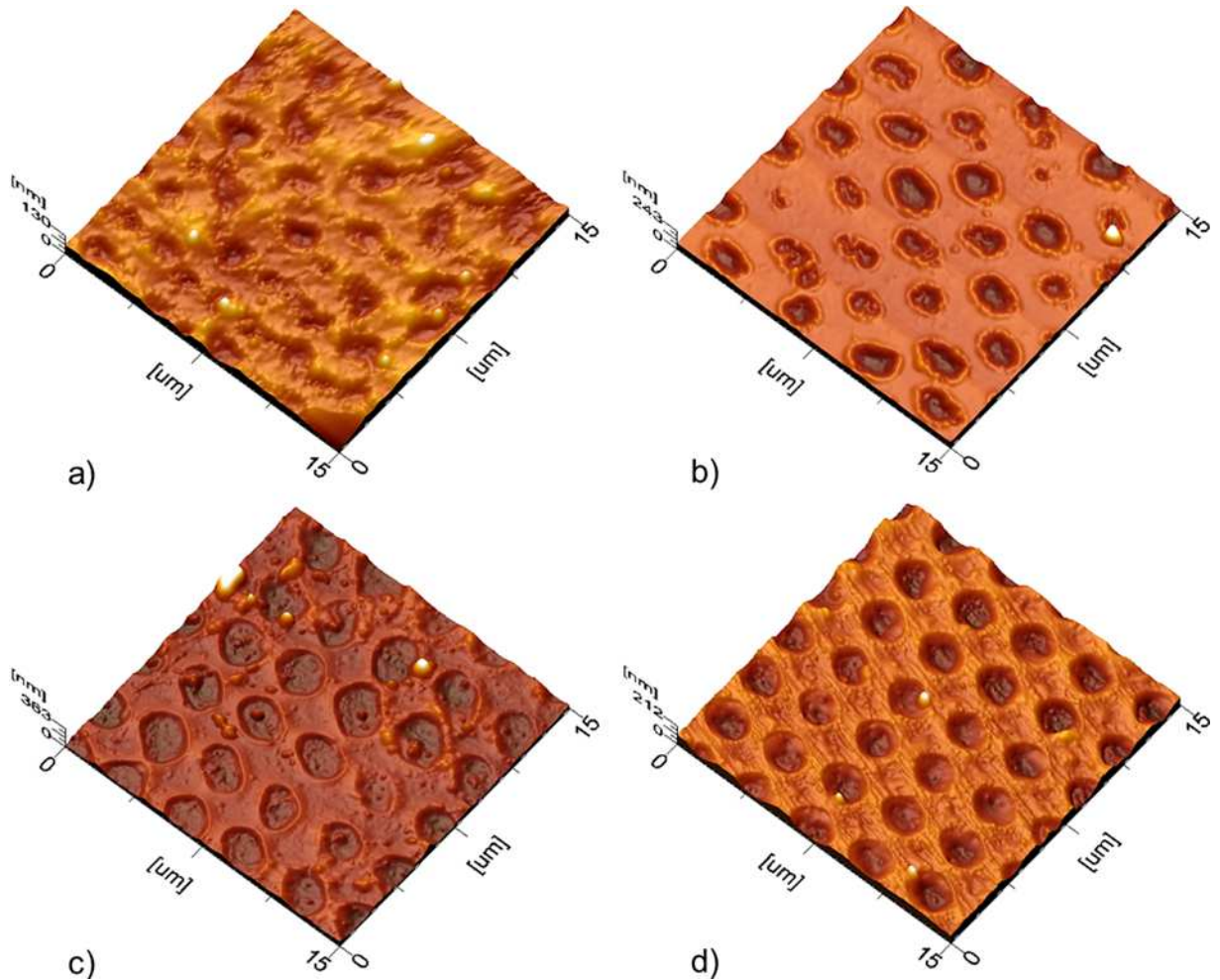


Abb. 54 AFM Aufnahmen von DLIP-strukturierten Aluminium-Dünnschichtelektroden;  $\Lambda=2,7 \mu\text{m}$ ,  $t_p=6 \text{ ns}$ ; a)  $\delta=10 \text{ nm}$ , b)  $\delta=15 \text{ nm}$ , c)  $\delta=25 \text{ nm}$ , d)  $\delta=40 \text{ nm}$  bei jeweils  $\Phi=125 \text{ \% AS}$ .

Zur Charakterisierung der allgemeinen Strukturierungsergebnisse mit  $\Lambda=4,7 \mu\text{m}$  wurden die drei in Abb. 55 dargestellten AFM-Aufnahmen ausgewählt. Es handelt sich dabei um Aluminiumschichten unterschiedlicher Stärke, die mit einer Pulsenergie von je 125 % ihres Ablationsschwellwertes bearbeitet wurden. Die Abb. 55a zeigt eine Schicht von 15 nm Dicke. Das periodische Muster besteht aus unregelmäßig geformten Löchern mit überwiegend gleichen Durchmessern. An den Rändern der Öffnungen sind deutliche Schmelzeablagerungen zu sehen, wobei es vereinzelt zu größeren Ansammlungen kommt. An mehreren Stellen gibt es Durchbrüche bzw. Unterbrechungen im Kraterrand. In diesen Bereichen weisen die betroffenen Löcher besonders starke Abweichungen von ihrer länglich-ovalen Form auf. Das Verhältnis von Stegbreite zu Lochdurchmesser liegt bei  $\approx 1$ . Die metallische Oberfläche hat, von einzelnen Schmelzpartikeln abgesehen, eine glatte Charakteristik. Die Beschreibung der Aufnahme in Abb. 55b entspricht im Wesentlichen der des vorangehenden Bildes, mit dem Unterschied, dass die Lochränder glattere und regelmäßiger Konturen aufweisen. Die

Schmelzeablagerungen an den Kraterrändern bilden geschlossene ovale Ringe und sind an keiner Stelle unterbrochen. Die Schichtdicke der hier vorliegenden Probe betrug 20 nm. Eine DLIP-strukturierte Schicht mit  $\delta=40$  nm ist in Abb. 55c zu sehen. Das Verhältnis von Lochdurchmesser zu Stegbreite wie auch die Qualität der Kraterformung entspricht weitgehend den beiden zuvor betrachteten Substraten. Die Besonderheit dieser Struktur liegt in ihren ungleich höher aufgeworfenen Kraterrändern und in der Vielzahl an Schmelzspritzern, welche die Oberfläche des Aluminiums zwischen den Löchern bedecken.

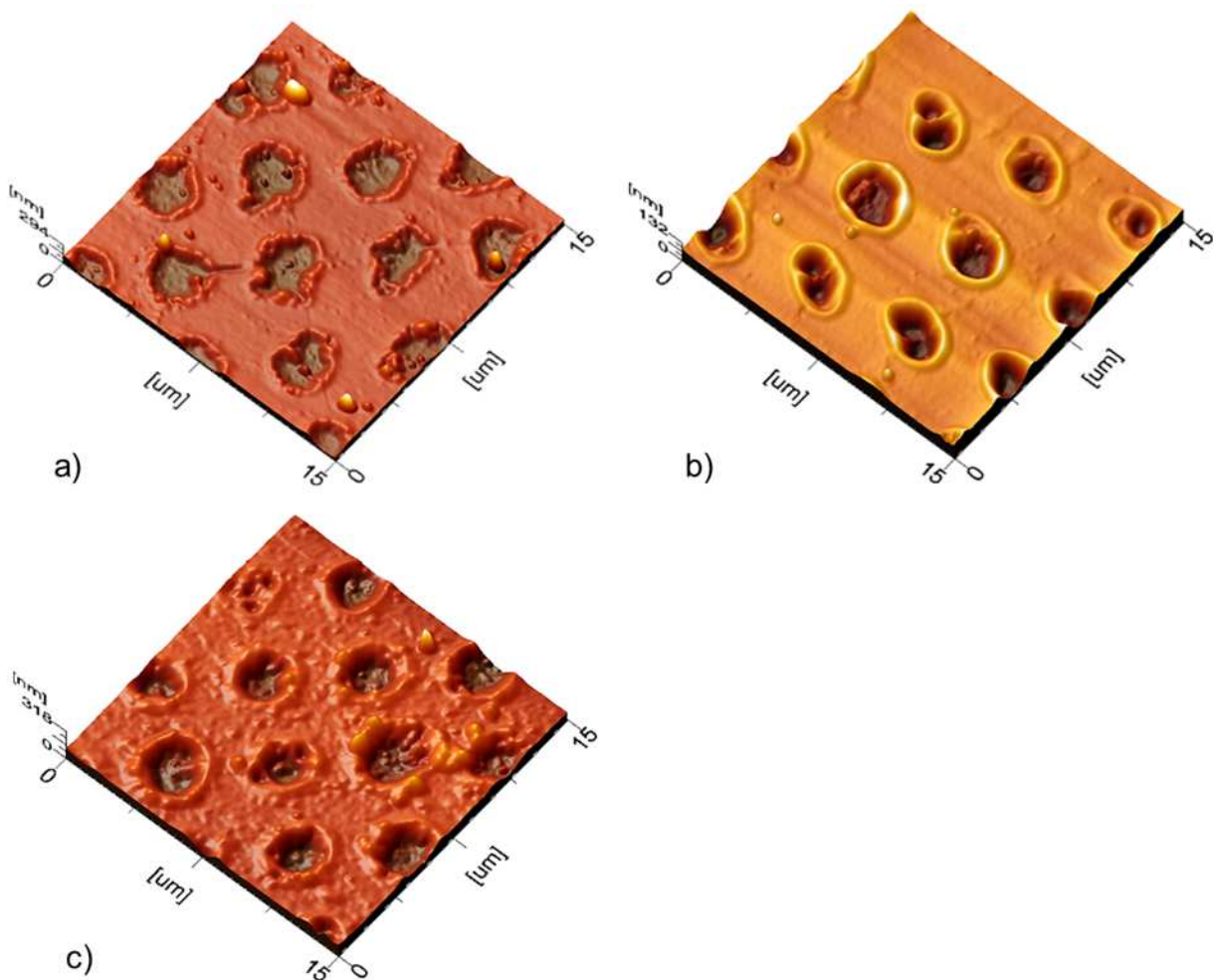


Abb. 55 AFM Aufnahmen von DLIP-strukturierten Aluminium-Dünnschichtelektroden;  $\Lambda=4,7$   $\mu\text{m}$ ,  $t_p=6$  ns,  $\Phi=125$  % AS; a) 15 nm b) 25 nm c) 40 nm.

Durch vergleichende Analyse aller charakterisierten Aluminiumproben lässt sich feststellen, dass die Ausdehnung der verbleibenden Metallstege zwischen den Löchern sowohl von der Fluenz des Laserpulses als auch von der Größe der Strukturperiode abhängt. Wird die Pulsenenergie erhöht, so wächst auch der Durchmesser der Ablationskrater bis zu dem Punkt, an dem sich die Schmelzzonen benachbarter Löcher beginnen zu überschneiden. Eine weitere Steigerung des Energieniveaus hat die Verdrängung der Schmelze an die Mittelpunkte von

jeweils vier benachbarten Ablationszonen zur Folge. Dort wird das Material aufgetürmt, während die metallischen Stege immer schmaler werden und schließlich abreißen (vgl. Abb. 50d). Das Studium der Abmessungen von nicht-ablatierten Oberflächengebieten bei konstanter Pulsenergie zeigt, dass die Stege mit zunehmender Strukturperiode an Breite gewinnen. Weiterhin ist zu berücksichtigen, dass die Strukturqualität mit zunehmender Schichtdicke steigt. Insbesondere sollen hier die Substrate mit Beschichtungsstärken zwischen 15–25 nm erwähnt werden, bei denen minimale Fehlbildungen bzw. Verunreinigungen im Strukturbild festgestellt werden konnten.

Ein weiterer Effekt, der Aufmerksamkeit verdient, ist die zunehmende Tendenz zu Schmelzspritzern bei den Proben mit  $\delta=40$  nm Schichtstärke. Dieses Phänomen zeigte sich ausschließlich bei Perioden von 2,7 und 4,7  $\mu\text{m}$  im Bereich niedriger bis mittlerer Fluenzen und lässt sich mit dem erhöhten Materialabtrag bei dickerer Metallschicht erklären. Durch die Ablationsmechanik entstehen hier vermehrt größere Spritzer aus geschmolzenem Metall, die in unmittelbarer Umgebung des Ablationsgebietes niedergehen und erstarren. Aufgrund der größeren Periode überschneiden sich die Wärmeeinflusszonen nicht mehr in der Art, wie es noch bei  $\Lambda=1,7$   $\mu\text{m}$  der Fall war (vgl. Abb. 50). Das heißt, verdrängtes oder ablatiertes Metall trifft auf ein relativ großes Zwischengebiet mit Temperaturen weit unterhalb seines Schmelzpunktes. Durch ihr vergleichsweise geringes Volumen und die damit verbunden niedrige transportierte Wärmemenge ist es den sporadischen Verteilungen von Schmelze nicht möglich, flächendeckenden thermischen Einfluss auf die darunterliegenden Schichten zu nehmen. Sie kühlen oberflächennah aus und bilden dabei unregelmäßige Muster, wie sie in Abb. 54c und Abb. 55c zu beobachten sind

Die Messergebnisse der topographischen Profile und ihrer zugehörigen Volumina sind in den vier in Abb. 56 gezeigten Diagrammen über der Schichtdicke aufgetragen. Es ergibt sich sowohl für  $\Lambda=2,7$   $\mu\text{m}$  als auch für  $\Lambda=4,7$   $\mu\text{m}$  ein qualitativ ähnliches Szenario, wie bereits für die Strukturen der kleinsten Periode (vgl. Abb. 53). Bei beiden dargestellten Perioden sind mit wachsender Schichtdicke zunehmende Lochtiefen zu verzeichnen. Die Kraterränder unterliegen wenig Veränderung und bewegen sich mit Höhen zwischen 10–30 nm auf dem gleichen Niveau der mit  $\Lambda=1,7$   $\mu\text{m}$  bearbeiteten Proben.

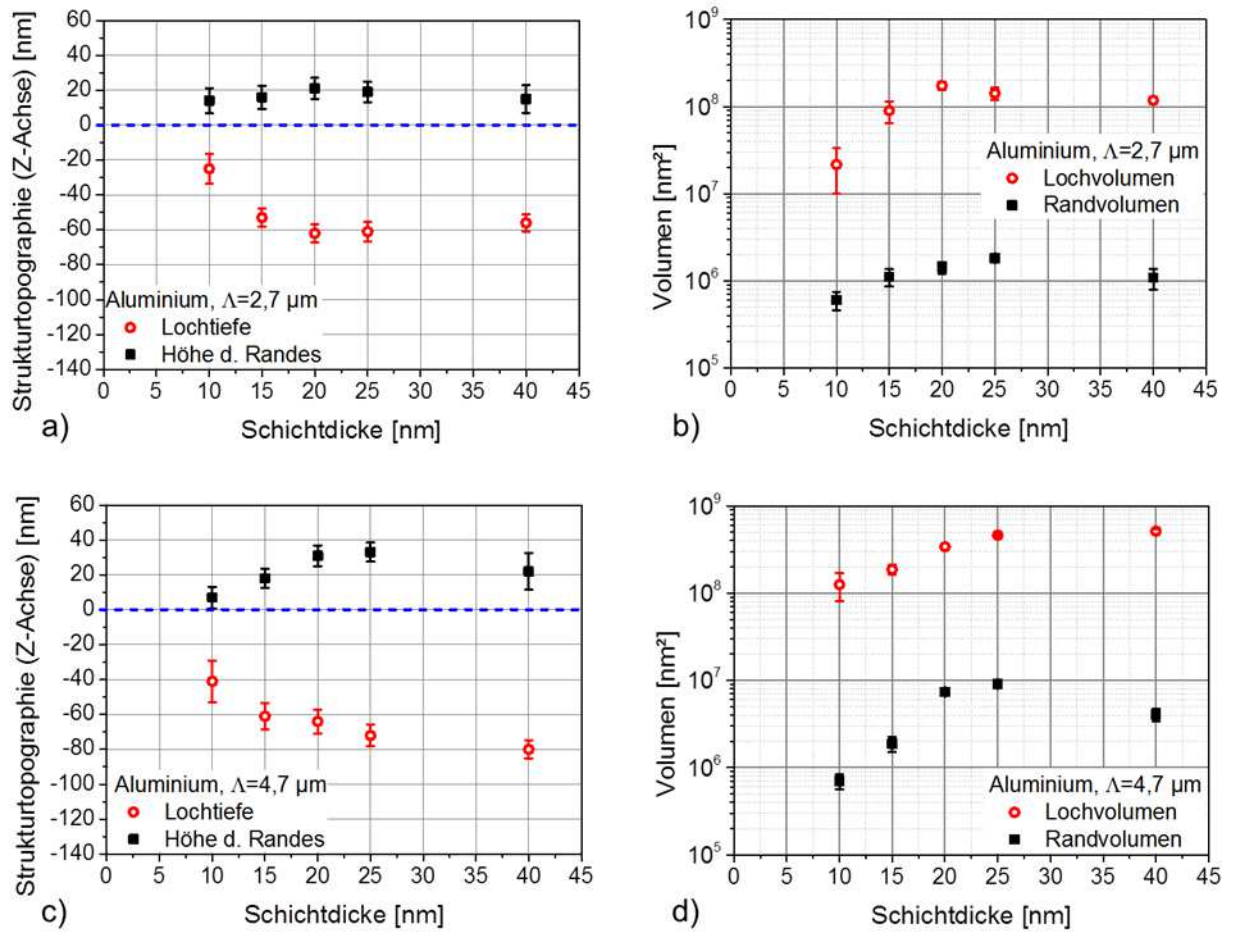


Abb. 56 Zusammengefasste Profiltiefen (a, c) und Volumina (b, d) von ns-DLIP-strukturierten Aluminiumdünnschichten mit Perioden von  $2,7 \mu\text{m}$  und  $4,7 \mu\text{m}$ . Während sich die Höhen der Kraterländer fast unverändert zwischen 8-25 nm bewegen, betragen die Lochtiefen bis zu 80 nm. Dabei wächst die Lochtiefe stetig mit der Schichtdicke, scheinbar gegen einen Grenzwert, an. Um den genauen Tiefengrenzwert zu ermitteln wären weitere Tests mit größeren Schichtstärken nötig. Das ausgeworfene Volumen übersteigt wiederum bei weitem die Anlagerungen der Kraterländer, was auf eine explosionsartige Ablationsdynamik schließen lässt (b, d).

Im Vergleich mit Abb. 53 ist zu sehen, dass der absolute Betrag an ablatiertem Material mit steigender Strukturperiode ebenfalls wächst. Die mit zunehmender Schichtstärke einhergehende Verminderung der Schwankungsbreiten bei den Tiefenmessungen, welche in beiden Profildigrammen auftritt, spiegelt die Tatsache wider, dass dünnere Schichten eine unregelmäßigere Strukturqualität aufweisen. Des Weiteren kann eine Zunahme im Messfehler der Randhöhen bei  $\delta=40 \text{ nm}$  beobachtet werden. Dieses Phänomen geht mit dem weiter oben beschriebenen vermehrten Niederschlag von Schmelzspritzern einher, die sich auf der Aluminiumoberfläche in Kraternähe verteilen und zu einer unregelmäßigen Welligkeit beitragen. Beide Beobachtungen finden sich ebenso in den jeweils nebenstehenden Auftragungen der Volumina. Allerdings ist hier aufgrund der logarithmischen Skalierung die Fehlerver-

teilung nicht so anschaulich ablesbar wie in den linear skalierten Diagrammen zur Strukturtopographie.

#### 4.5.6 DLIP-Strukturierung von Aluminiumdünnschichten mit ps-Pulsen

Mittels Pulsen der Dauer  $t_p=35$  ps war es möglich, eine großflächige Lochstruktur mit  $\Lambda=2,0$   $\mu\text{m}$  in einer 5 nm dicken Aluminiumschicht zu etablieren. Das gleiche Muster wurde außerdem auf 20 nm Aluminiumsubstrat angewendet. Die Ergebnisse der topographischen Charakterisierung sind in Abb. 57 zu sehen. Die 5 nm dicken Schicht in Abb. 57a zeigt ein gleichförmiges Interferenzmuster mit länglichen Löchern in einer Orientierungsrichtung. Die metallische Oberfläche zwischen den Vertiefungen hat ihr ursprünglich glattes Erscheinungsbild verloren und weist eine uneinheitlich raue bis wellenartige Rippelstruktur auf. Im unmittelbaren Umfeld der Ablationskrater finden sich erhöhte Randschmelzen, deren Oberflächen von ebendiesen Rippeln geprägt werden. Die Schmelze verläuft auf den Längsseiten der Löcher in schmalen Streifen, bildet aber im Bereich der kleinsten Radien voluminöse Ansammlungen. Die jeweils in Längsrichtung benachbarten Krater sind durch jene größeren Schmelzzonen miteinander auf einer Reihe verbunden. Die Tiefenausformung der Ablationszonen ist von heterogenem Charakter. Die Profildarstellung in Abb. 57b zeigt den Ausschnitt einer mit denselben Parametern strukturierten Aluminiumschicht der Dicke 20 nm. Wiederrum sind länglich geformte Löcher zu erkennen, deren Breite jedoch größer ist als bei den Ablationskratern in Abb. 57a. An mehreren Stellen sind Krater miteinander verbunden, insbesondere an ihren schmalen Enden. Eine Rippelstruktur findet sich auch hier, sie ist im Bereich der Ablationszonen sichtbar. Die metallische Schicht außerhalb dieser Zonen hat eine glatte Oberfläche, die keinen wesentlichen Unterschied zur unstrukturierten Referenz aufweist. Bis auf vereinzelte Spritzer sind wulstige Schmelzeablagerungen in dieser AFM-Aufnahme nicht zu erkennen. Bei den parallelen Linien, die von links oben nach rechts unten verlaufen, handelt es sich um vom Gerät erzeugte Artefakte.

Einen weiteren Einblick in die Oberflächenbeschaffenheit der 20 nm dicken Aluminiumschicht wird durch die REM-Aufnahmen in Abb. 58 gewährt. Deutlich ist hier die ovale Formung der Löcher zu erkennen (Abb. 58a). Die Randzonen bilden schmale Ringe um die Ablationskrater, die in der Vergrößerung (Abb. 58b) eine ähnliche Charakteristik zeigen, wie selbstorganisierte Strukturen.



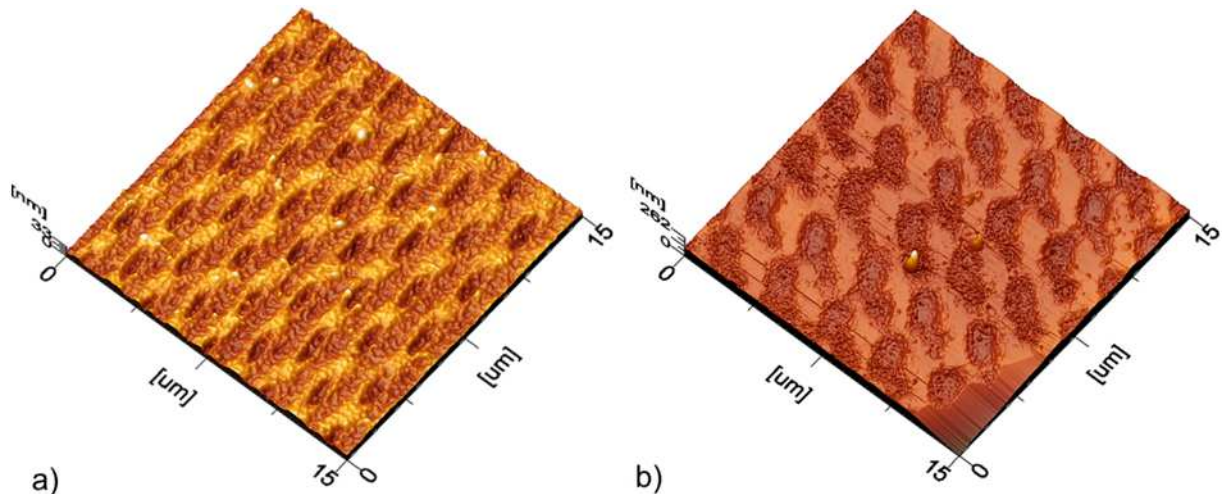


Abb. 57 AFM-Aufnahmen von ps-DLIP-strukturierten Aluminiumdünnschichten a)  $\delta=5$  nm, b)  $\delta=20$  nm  $\Lambda=2,0$   $\mu\text{m}$ ,  $t_p=35$  ps. Auffällig sind die in beiden Fällen schmalen Ablationskrater und die große Rauheit der Oberfläche im umgebenden Bereich.

Außerdem ist zu sehen, dass die Areale zwischen den Löchern das gleiche Aussehen haben wie die Aluminiumschicht in Abb. 58c), die eine REM-Aufnahme der unstrukturierten Referenzfläche darstellt. Daraus kann geschlossen werden, dass die Bereiche zwischen den Interferenzmaxima von Modifikationen durch Wärme bzw. Pulsenergie unbeeinflusst bleiben. Das weitgehende Fehlen von Schmelze auf der 20 nm dicken Schicht erklärt sich aus der intensiveren Wechselwirkung zwischen Puls und Material bei dieser Schichtstärke. Durch die im Vergleich zur ns-DLIP um Faktor 172 kürzere Pulsdauer wird Energie in deutlich kürzeren Zeiträumen eingekoppelt. Das führt einerseits dazu, dass sehr dünne Schichten mittels Laserablation strukturierbar werden. Andererseits wirkt der kurze Puls in dünnerer Metallschicht aufgrund des exponentiellen Absorptionsverhaltens in Materie laut (13) schwächer als in dicken Schichten, so dass es dort vorwiegend Schmelzvorgängen kommt, während in der 20 nm dicken Aluminiumschicht eine Verdampfungsdynamik den Ablationsvorgang dominiert. Um dies zu untermauern, soll die FEM-Modellierung von DLIP-strukturierten Aluminiumschichten mit 5 bzw. 20 nm Schichtdicke bei  $\Lambda=2,0$   $\mu\text{m}$  analysiert werden.

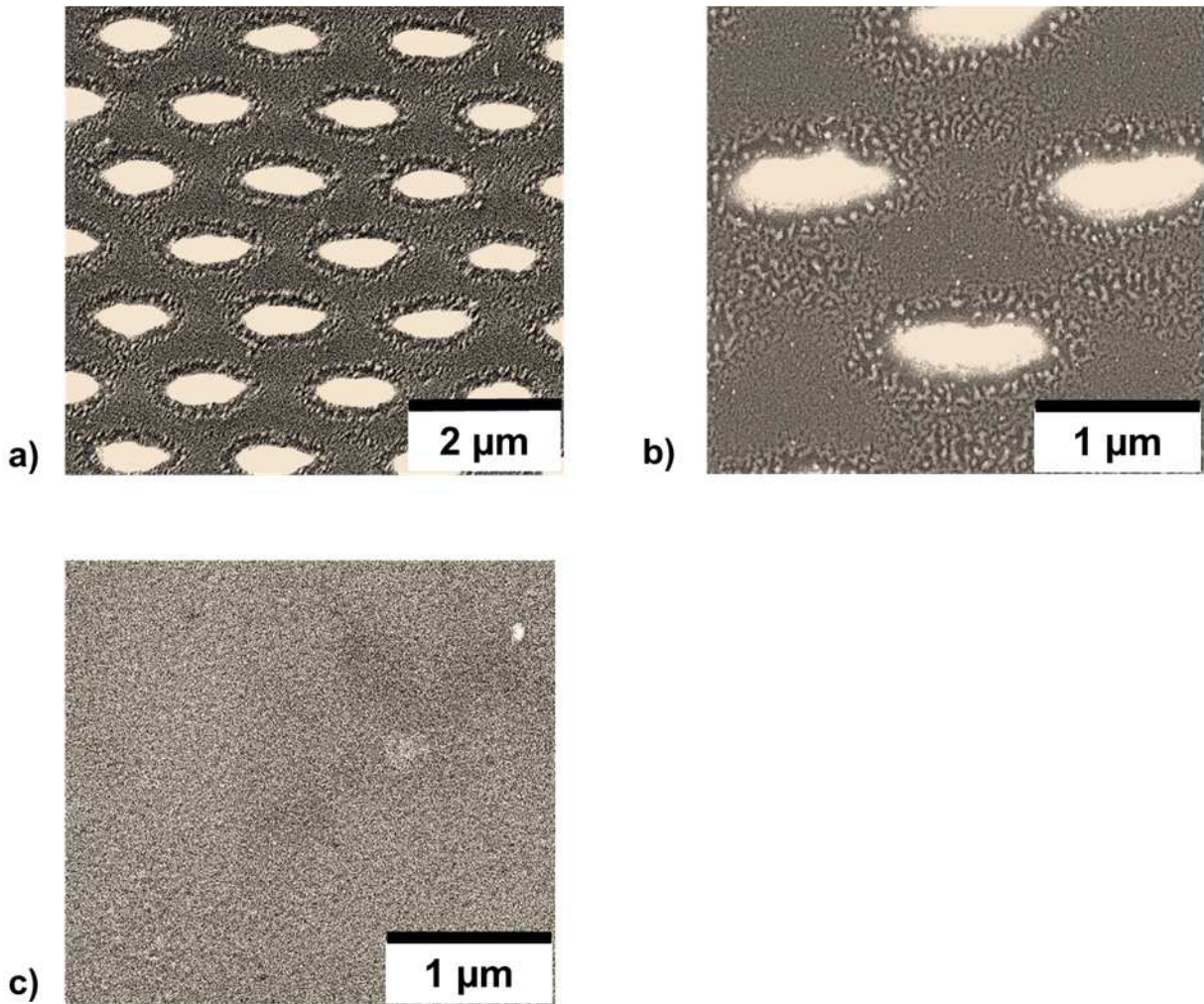


Abb. 58 REM-Aufnahmen ps-DLIP-strukturierter Aluminiumdünnschichten;  $\delta=20$  nm,  $\Lambda=2,0$   $\mu\text{m}$ ,  $t_p=35$  ps. Neben schmalen wulstartigen Erscheinungen im Bereich um die Kraterränder ist hier festzustellen, dass sich die verbliebenen Metallstege zwischen den Löchern hinsichtlich ihrer Kornstruktur unwesentlich verändert haben. Das zeigt sich insbesondere bei einem Vergleich mit dem REM-Bild der unstrukturierten Referenzschicht (c).

Die Ergebnisse dieser Softwaresimulation sind in den Diagrammen von Abb. 59 aufgetragen. Die Darstellung in Abb. 59a zeigt in der gesamten oberen Substratschicht eine Temperaturverteilung bis  $\approx 1000$  K im unmittelbaren Bereich der Interferenzmaxima. Zwischen den Maxima fällt die Temperatur auf rund 700 K. Die Verteilung der Schmelze, die in Abb. 59b betrachtet werden kann, lässt schmale aber deutliche Zonen geschmolzenen Metalls erkennen. Die Glasschicht wird nicht vom Schmelzvorgang erfasst. Das Diagramm der Vaporisationsgebiete (Abb. 59c) ist leer, was bedeutet, dass zu keinem Zeitpunkt und in keiner Schichtlage die Verdampfung von Material eingetreten ist.

Die Daten und Informationen aus Abb. 59 entsprechen in vollkommener Weise dem AFM-Topographiebild (Abb. 57a) der 5 nm dicken Aluminiumschicht. Der gesamte Materialabtrag



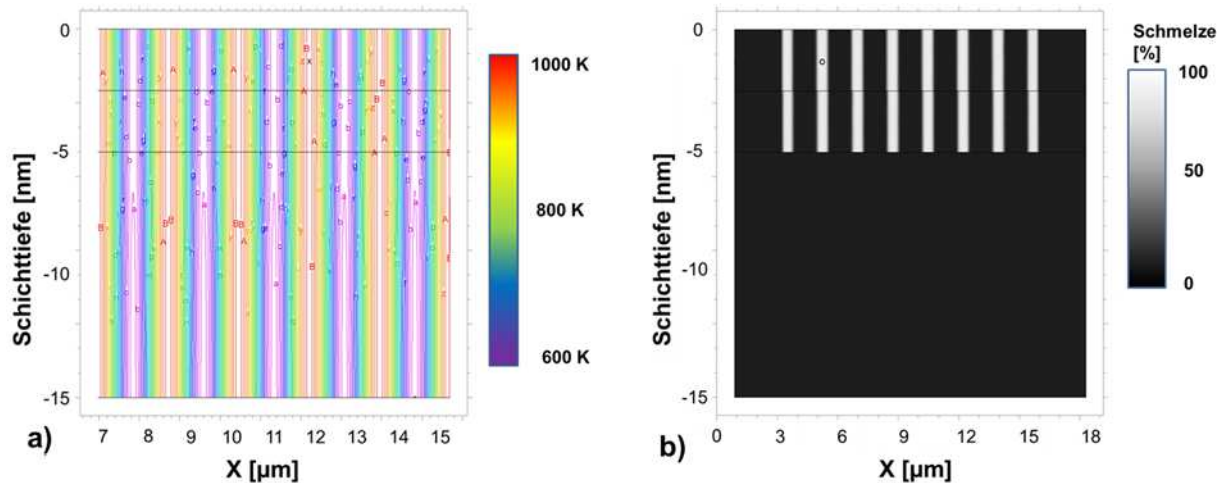


Abb. 59 Ergebnisse der FEM-Berechnung für DLIP-strukturierte Aluminiumelektroden mit 5 nm Schichtdicke;  $\Lambda=1,7 \mu\text{m}$ ,  $t_p=35 \text{ ps}$ ; a) Wärmeverteilung über dem Querschnitt, b) Darstellung der Schmelze (hellgraue Gebiete). Zu erkennen ist, dass  $1,25 \mu\text{m}$  breite Zonen zwischen den hoch aufgeheizten Interferenzmaxima weitgehend kalt bleiben (a, b). Die Formausprägung der Temperaturgradienten ist stumpf und konstant. Da die Simulation keine Verdampfungszonen ermitteln konnte, muss die Ablation wegen des fehlenden Gasdrucks auf Konvektionsvorgängen beruhen.

beruht ausschließlich auf Schmelzvorgängen und damit verbundener Materialkonvektion. Auf diese Weise lassen sich die verhältnismäßig kleinen Löcher erklären. Eine durch Vaporisationsvorgänge getriebene Ablation hätte einen Großteil des Materials von der Oberfläche vollständig getrennt. An der in großen Mengen die Krater umlagernden Schmelze ist jedoch zu erkennen, dass relativ wenig Metall beim Strukturieren von der Probe weggeschleudert wurde. Ein weiteres Indiz hierfür folgt aus der Analyse der Volumenverhältnisse (Abb. 61 b). Die Volumina von Rand und Loch weisen bei einer Schichtdicke von 5 nm eine geringe Differenz auf. Auch hieraus lässt sich ablesen, dass der Großteil des ablatierten Materials als Schmelze auf der Oberfläche verblieben sein muss. Die Rippelstruktur, welche die gesamte Fläche prägt, ist das Ergebnis der Schmelzeverlagerung in Kombination mit den schmelzpunktnahen Temperaturen im Zwischengebiet der Maxima. Dadurch kommt es zu wärmeinflussbedingten Materialmodifikationen, die sich in Form des wellenartigen Musters ausdrücken.

Dagegen unterscheiden sich die Simulationsergebnisse für die 20 nm dicke Aluminiumschicht in wesentlichen Punkten. Zum einen zeigt der Temperaturplot Spitzenwerte von  $> 2800 \text{ K}$  an den Interferenzmaxima. Die Zwischenbereiche bleiben mit rund  $300 \text{ K}$  in der Nähe der festgelegten Ausgangstemperatur. Das Abbild der Schmelzzonen zeigt wesentlich breitere und tiefere geschmolzene Gebiete als für  $\delta=5 \text{ nm}$  (vgl. Abb. 59). Die obere Glasschicht wird bis in  $\approx 15 \text{ nm}$  Tiefe durch den Wärmeeintrag aus der Aluminiumschicht verflüssigt. Verdamp-

fungszonen haben eine Breite von  $\approx 500$  nm und reichen durch die ganze Metallschicht bis rund 5 nm unter die Substratgrenze. Unterhalb dieser Grenzfläche nimmt die Intensität der Vaporisation sehr schnell ab.

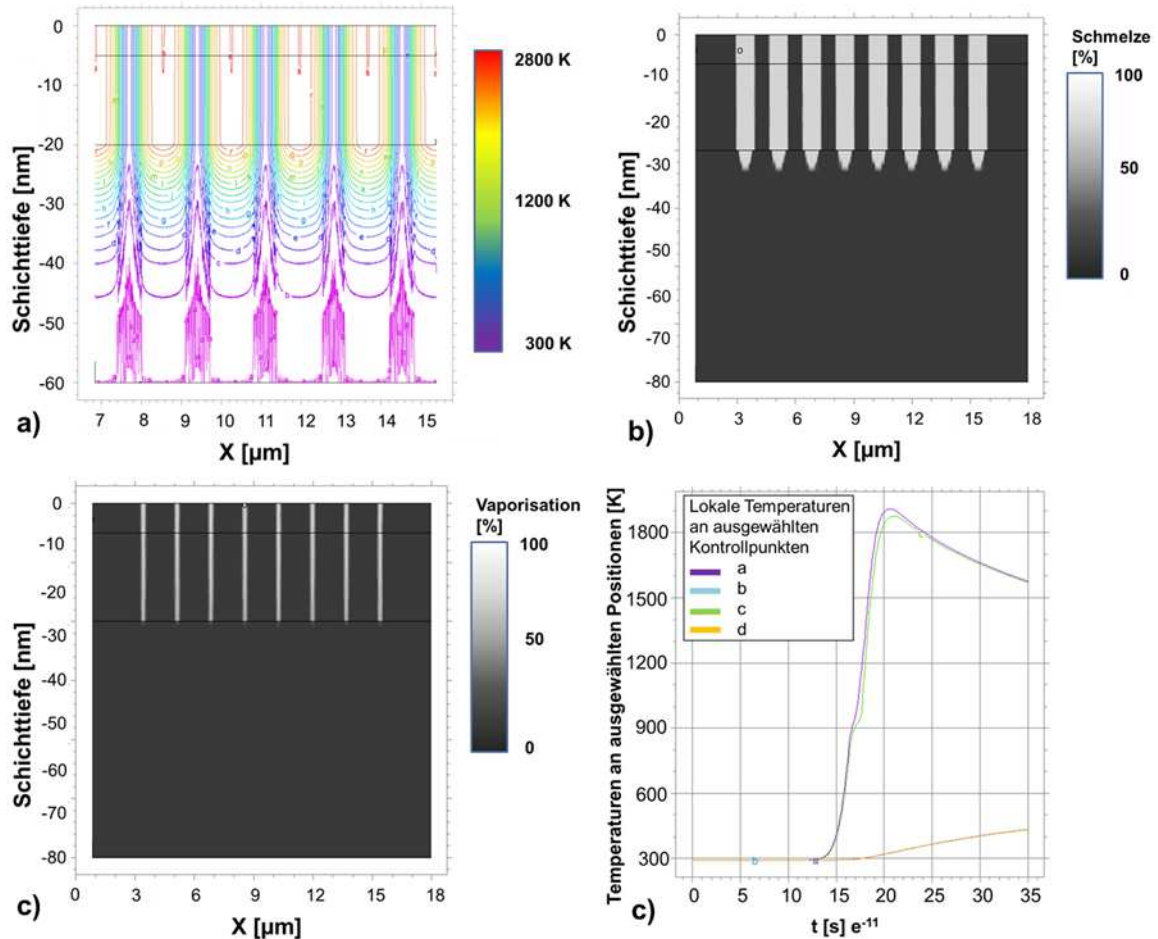


Abb. 60 Ergebnisse der FEM-Berechnung für ps-DLIP-strukturierte Aluminiumelektroden  $\delta=20$  nm und  $\Lambda=1,7$   $\mu\text{m}$ . a) Wärmeverteilung über dem Querschnitt, b) Darstellung der Schmelze (hellgraue Gebiete) und c) Visualisierung der verdampften Oberflächenbereiche (helle Zonen). Deutlich zu erkennen ist, dass  $0,7$   $\mu\text{m}$  breite Zonen zwischen den hoch aufgeheizten Interferenzmaxima weitgehend kalt bleiben (a, b). Zur Verdampfung von Material kommt es fast ausschließlich innerhalb Schmalen, senkrecht durch die Schicht verlaufender Bereiche im Metall (c). Im Glas existiert nahezu keine Vaporisation, jedoch wird das Substrat laut b) bis in rund 15 nm Tiefe geschmolzen. Die Trendverläufe in d) lassen die große, für ps-DLIP typische Differenz zwischen den Temperaturen in Maximanähe und denen in der Umgebung der Interferenzminima erkennen. Ein Temperaturmaximum stellt sich rund 90 ps nach dem Pulsbeginn ( $t=120$  ps) ein.

In Anbetracht all dieser Fakten ist davon auszugehen, dass bei Aluminium für ps-Pulse die gleichen Ablationsmechanismen wirksam werden, wie sie schon für dünne Silberschichten erklärt wurden (vgl. Abb. 38). Denn sowohl FEM-Simulationen als auch AFM-Aufnahmen zeigen einen hohen Grad an Gemeinsamkeiten. Ein geringfügiger Unterschied besteht lediglich im Verteilungsverhältnis von Metall- zu Glasvaporisation (vgl. Abb. 37c). Auch das Ver-

hältnis von Loch- zu Randvolumen bezeugt, dass deutlich mehr ablatiertes Material vollständig von der Probe entfernt wurde als auf ihr verblieben ist (Abb. 61b). Im Vergleich zur Silberschicht wurden weniger hohe Randzonen aufgeworfen. Die Lochtiefe liegt mit  $\approx 47$  nm jedoch im gleichen Bereich.

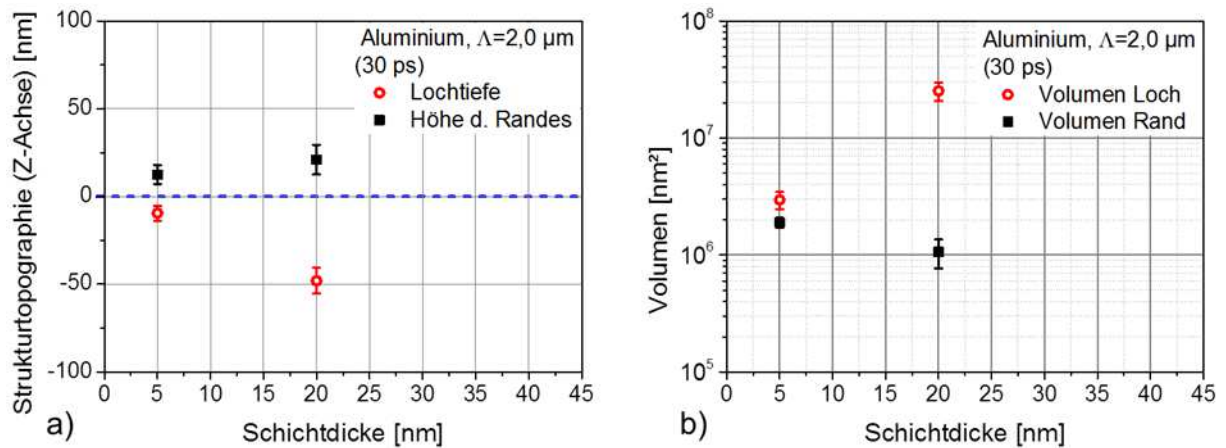


Abb. 61 Topographische Analyse von Strukturprofilen und Volumina der ps-DLIP-strukturierten Aluminiumschichten. Wiederum zeigt sich, wie bereits bei ns-Experimenten, dass die Lochtiefe mit der Schichtdicke wächst (a). Die Ränder der 5 nm dicken Schicht weisen das doppelte Volumen der dickeren 20 nm Schicht auf (b). Anhand des deutlich höheren Lochvolumens bei  $\delta=20$  nm kann die Einflussgröße der (Metall)-vaporisation abgemessen werden, die bei der Probe mit  $\delta=5$  nm in der numerischen Berechnung nicht nachzuweisen war (vgl. Abb. 59 und Abb. 60).

#### 4.5.7 DLIP-Strukturierung von Chromdünnschichten mit ns-Pulsen

##### Topographie Chromdünnschichten: DLIP-Strukturierung mit ns-Pulsen, $\Lambda=1,7 \mu\text{m}$

Der letzte Teil dieses Abschnitts widmet sich der Charakterisierung DLIP-strukturierter Chromschichten. Die beiden AFM-Scans in Abb. 62 präsentieren Ausschnitte einer Dünnschichtprobe mit  $\delta=40$  nm und  $\Lambda=1,7 \mu\text{m}$ , wobei das Ergebnis einer Strukturierung mit 150 % AS von Abb. 62a und das Resultat von 200 % AS von Abb. 62b gezeigt wird. Die Form der Ablationskrater in Abb. 62 a) ist von länglich-ovaler Ausprägung und die Löcher werden von regelmäßig gestalteten Randschmelzen einheitlicher Höhe begrenzt. In der überwiegenden Zahl der Fälle stoßen diese Ränder aneinander, was insbesondere bei Öffnungen mit großem Durchmesser der Fall ist. Die Durchmesser der Ablationsgebiete schwanken im Mittel um  $\approx 25$  %. Es existieren vereinzelte Ausnahmen, so ist beispielsweise im unteren Bildteil ein Krater zu erkennen, der sich sowohl in Tiefe als auch Durchmesser deutlich von der Mehrzahl der Öffnungen unterscheidet. Die höhere Fluenz führt zu dünneren Stegen

verbleibenden Chroms zwischen den Ablationszonen (Abb. 62b), wodurch die Löcher an Durchmesser gewinnen und eine runde Form erhalten, die in einigen Bereichen des oberen Bildteils bisweilen quadratartigen Charakter annimmt. In ebendiesen Arealen sammelt sich Schmelze an den Stellen, die jeweils den Mittelpunkt einer Vierergruppe von Ablationskratern bilden. Beide Aufnahmen haben sehr starke Ähnlichkeitsbezüge zu den Scans aus Abb. 50b, c. Der wesentliche Unterschied besteht in den leicht schärfer konturierten Rändern der Chromschicht (Abb. 62a). Hinzu kommt, dass in Abb. 62b keine Unterbrechungen der metallischen Stege zu sehen sind. Die Schwankungen der Lochdurchmesser sind minimalen Unregelmäßigkeiten in der Strahlcharakteristik geschuldet.

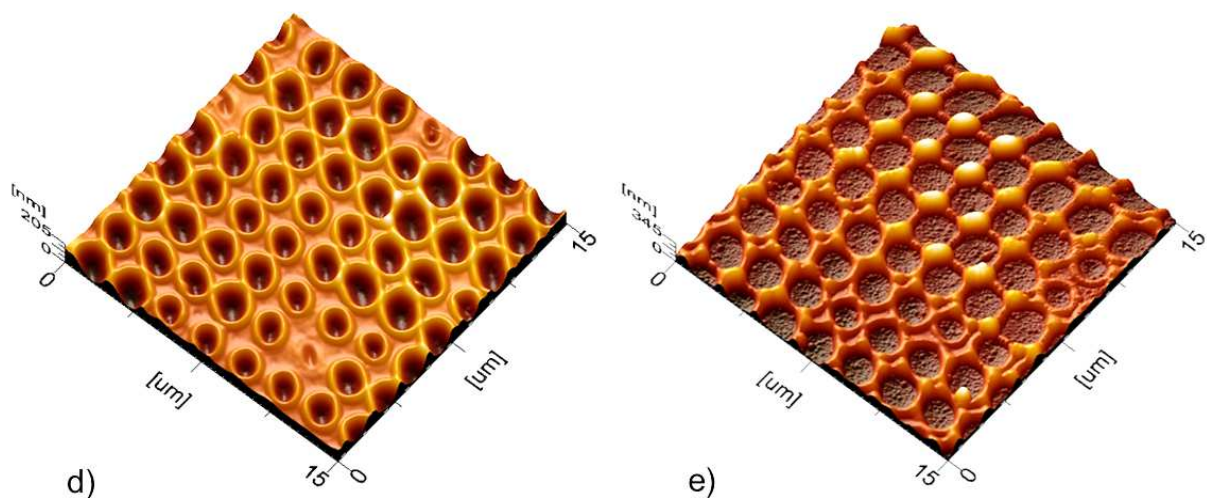


Abb. 62 AFM Aufnahmen von ns-DLIP-strukturierten Chrom-Dünnschichtelektroden  $\Lambda=1,7 \mu\text{m}$ ,  $\delta=40 \text{ nm}$ ,  $t_p=6 \text{ ns}$ ; a)  $\Phi=125 \text{ \% AS}$ , b)  $\Phi=200 \text{ \% AS}$ . Wie schon bei den ns-strukturierten Aluminiumschichten zu sehen gewesen war, formen sich bei Applikation sehr hoher Fluenzen Inselzonen heraus, während die interstitiellen Verbindungsstege bezüglich ihrer Dicke schrumpfen (b).

### Topographie Chromdünnschichten: DLIP-Strukturierung mit ns-Pulsen, $\Lambda=2,7 \mu\text{m}$

Ein ähnliches Bild ergibt sich für 20 nm dicke Chromschichten, die bei 150 % AS (Abb. 63a) bzw. bei 200 % AS (Abb. 63b) mit einer Periode von  $\Lambda=2,7 \mu\text{m}$  bearbeitet wurden. Wiederrum sind ovale, von regelmäßigen Randschmelzen umgrenzte Öffnungen zu sehen, deren mittlere Durchmesser bei höherer Pulsenergie wachsen, während die Ausdehnungen der metallischen Stege reduziert werden (Abb. 63b). Ebenso sind in diesem Bild Schmelzeansammlungen zu verzeichnen, wie sie in vergleichbarer Weise schon in Abb. 62b betrachtet werden konnten. Ein Unterschied zeigt sich in der Form der Ablationszonen, die auch bei steigender Fluenz ihre längliche Charakteristik beibehalten. In Abb. 63a haben sich die Abstände zwischen den Kratern vergrößert, so dass unstrukturierte Oberfläche zu sehen ist.

Bis auf wenige kleine Verunreinigungen entspricht das Aussehen dieser Areale im Wesentlichen der Referenz-Aufnahme aus Abb. 28c.

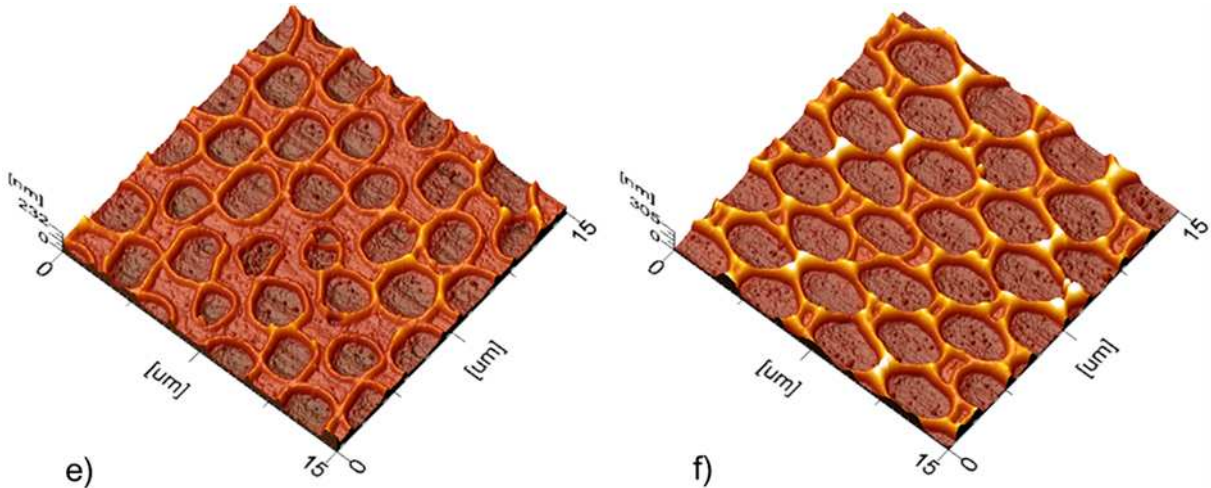


Abb. 63 AFM Aufnahmen von DLIP-strukturierten Chrom-Dünnschichtelektroden;  $\Lambda=2,7 \mu\text{m}$ . Schichtdicke: 20 nm a)  $\Phi=150 \%$  AS, b)  $\Phi=200 \%$  AS

Im Vergleich mit den Aluminiumschichten offenbart sich eine Analogie zu der in Abb. 54c dargestellten Probenoberfläche. Bis auf die prominenter hervortretenden Kraterränder ähneln die beiden Scans einander. Auch Größe, Form und Verteilung der unstrukturierten Areale zwischen den Löchern finden ihre Entsprechung in der Topographie der jeweils anderen Probe.

### Topographie Chromdünnschichten: DLIP-Strukturierung mit ns-Pulsen, $\Lambda=4,7 \mu\text{m}$

Ebensolche Gemeinsamkeiten zeigen sich bei der Analyse der mit  $\Lambda=4,7 \mu\text{m}$  strukturierten Chromsubstraten. Beispielhaft dafür sind in Abb. 64 je eine 15 nm (a) und eine 25 nm dicke (b) Chromschicht abgebildet. Beide wurden mit Fluenzen von 125 % AS belichtet. Im Ergebnis sind für einerseits längliche, und unregelmäßig ausgeformte Ablationszonen zu sehen (Abb. 64a), die von schmalen und relativ flachen Rändern begrenzt werden. Die Zwischenräume dieser Öffnungen werden von breiten Stegen gebildet, deren Oberfläche mit sporadisch verteilten kleinen Schmelzpartikeln bedeckt ist. Größere regelmäßig vorkommende Ansammlungen geschmolzenen Materials sind nicht zu beobachten. Die Relation von Lochdurchmesser und Stegbreite beträgt  $\approx 1:2$ . Zwei der Öffnungen auf der rechten Bildseite sind durch eine mittig verlaufende metallische Verbindung geteilt. Höher aufgeworfene Kraterränder und regelmäßiger ausgebildete, runde Löcher finden sich dagegen in Abb. 64b. Das Verhältnis von Lochdurchmesser zu Stegbreite liegt hier mit  $\approx 3:4$  etwas höher als im



zuvor betrachteten Bild. Auch die Größe der erstarrten Partikel, welche den nicht-ablatierten Teil der Schicht bedecken, hat im Vergleich zugenommen. Nahe der linken und rechten unteren Bildkante sind schlierenartige Verzeichnungen der Oberfläche zu erkennen, auf der rechten Seite befindet sich in deren Zentrum eine Vertiefung.

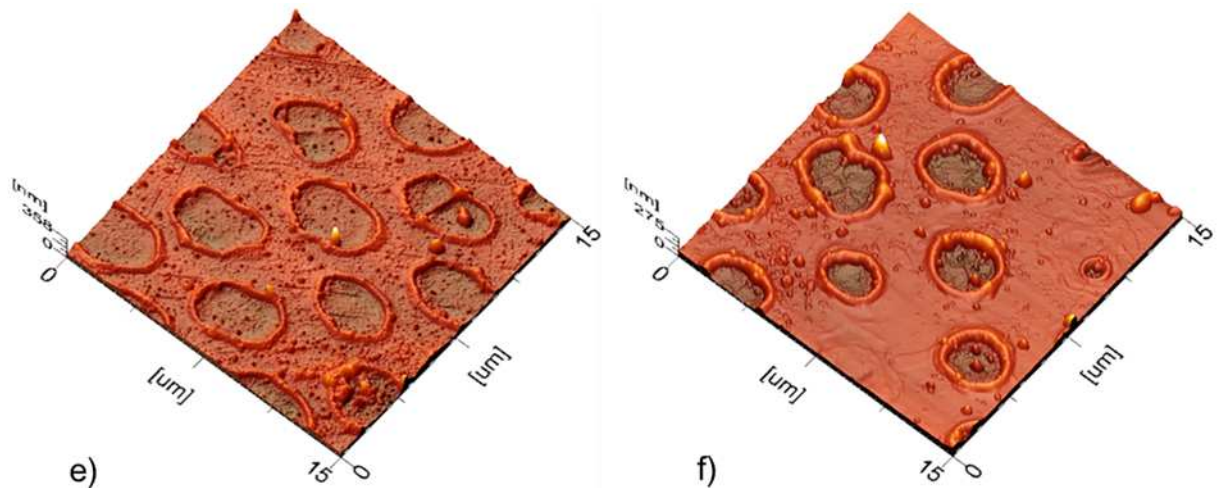


Abb. 64 AFM Aufnahmen von DLIP-strukturierten Chrom-Dünnschichtelektroden;  $\Lambda=4,7 \mu\text{m}$ . a)  $\delta=15 \text{ nm}$ , b)  $\delta=25 \text{ nm}$  bei  $\Phi=125 \%$  AS. Bei Ablation in der Schichten werden wulstige, volumenreiche Ränder aufgeworfen.

Beide Bilder finden ihr Äquivalent in Abb. 55, in der verschiedene Aluminiumschichten mit  $\Lambda=4,7 \mu\text{m}$  zu betrachten sind. Bei den schlierenhaften Bereichen in Abb. 64b handelt es sich um Prä-Ablationszonen, also Gebiete, in denen die lokale Fluenz das Material zwar schmelzen konnte, aber nicht ausreichte, um einen Stoffabtrag zu initiieren. Der kleine Krater auf der rechten Bildseite markiert eine beginnende Schichtpenetration.

Ein Blick auf die Resultate der topographischen Analysen zeigt nahezu identische Ergebnisse hinsichtlich der Struktur tiefen bzw. Randhöhen Abb. 65a, c. Während die Höhen der Kraterumrandungen zwischen 10–15 nm Schichtdicke bis geringfügig ansteigen, um bei  $\approx 30 \text{ nm}$  konstant zu bleiben, Wächst die Tiefe der Löcher bis 25 nm Schichtstärke und stagniert schließlich konstant bei einem Maximum von  $\approx 40 \text{ nm}$ . Wird an dieser Stelle der Vergleich zur Topographie der mit Nanosekunden-Pulsen strukturierten Proben gesucht, stellt sich heraus, dass die Auftragungen qualitative als auch quantitative Entsprechungen zeigen (Abb. 56). Die Höhenprofile der Randzonen weisen im Rahmen einer Schwankungsbreite von  $\approx 5 \text{ nm}$  eine starke Übereinstimmung auf. Qualitativ gilt das auch für die Lochtopographien, jedoch werden bei Chrom nicht die gleichen Ablationstiefen erreicht wie das für Aluminium der Fall ist.

Auch hinsichtlich ihrer Ablationsvolumina existieren qualitative Gemeinsamkeiten. Wegen des tieferen Materialabtrags erzeugen die Aluminiumsubstrate größere Auswurfmenngen, so dass nur ein Vergleich der Stoffmengenverhältnisse Aufschluss über Ähnlichkeiten in beiden Ablationsmechanismen geben kann.

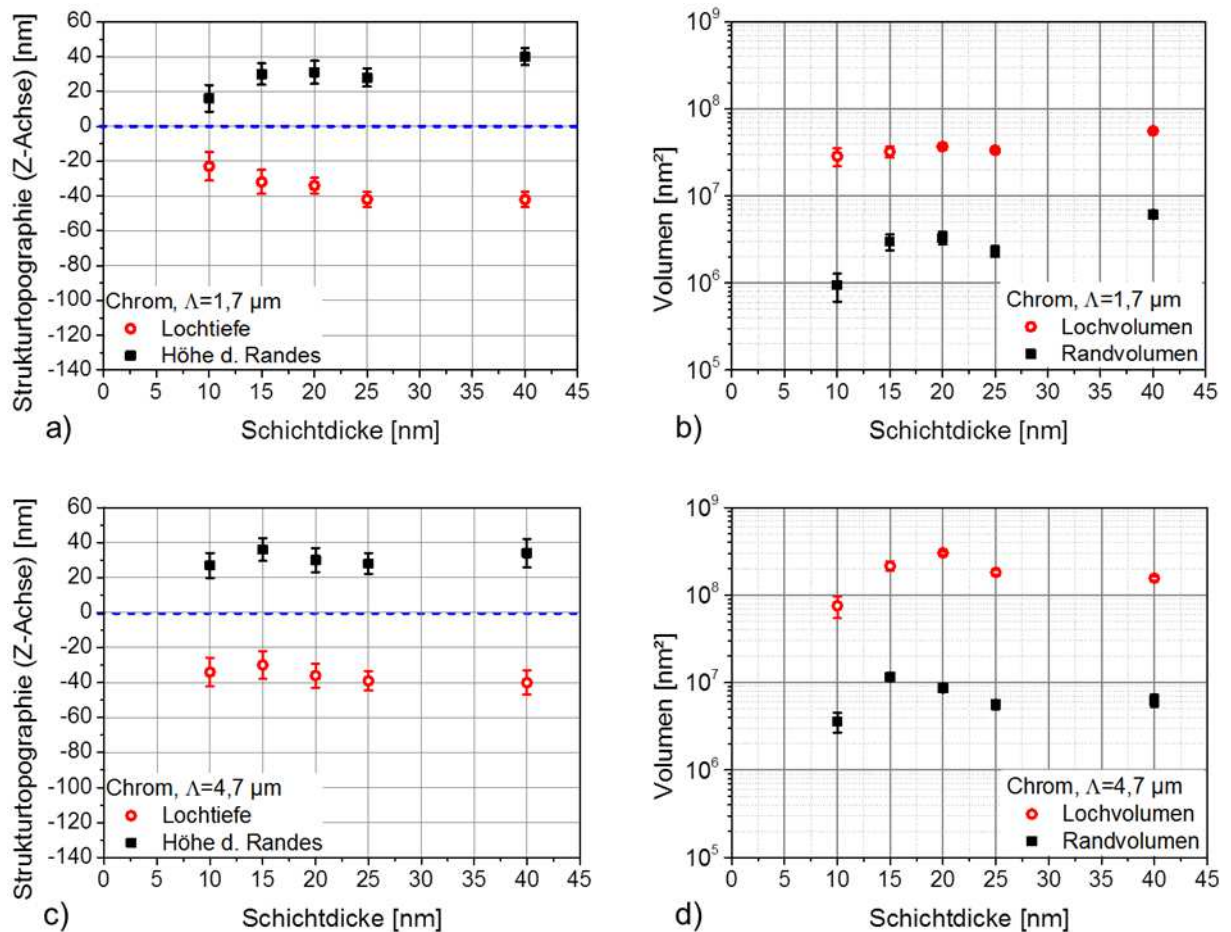


Abb. 65 Zusammenfassung der Ergebnisse von Strukturiefen- und Volumina-Auswertung für Dünnschichten aus Chrom: a), b):  $\Lambda = 1,7 \mu\text{m}$ ; c), d):  $\Lambda = 4,7$ . Die Daten belegen einen Tiefengrenzwert von rund 40 nm, der ab einer Schichtstärke von 25 nm sicher erreicht wird. Die Randhöhen bewegen sich auf einem gleichbleibenden Niveau zwischen 20–30 nm (a, c). Mit wachsender Strukturperiode nimmt auch das ausgeworfene Volumen zu.

Sowohl die vergleichende Analyse der AFM-Scans als auch die Untersuchungen zu den topographischen Profilen beweisen, dass Aluminium- und Chromdünnschichten der gleichen Ablationsmechanik unterliegen. Ein hervorstechender Unterschied besteht jedoch in der wesentlich geringeren Tiefe der Löcher. Während bei den Aluminiumproben die Glasschicht bei großen Schichtstärken bis auf mehr als 40 nm penetriert wurde (vgl. Abb. 56), liegen die maximalen Eindringtiefen in Glas für die Chromsubstrate bei  $\approx 15$  nm. Außerdem ist für diese Modifikation der Glassubstratoberfläche mit zunehmender Metallschichtdicke eine rückgängige Tendenz zu beobachten. Die Erklärung für dieses Abtragsverhalten ist in den unter-

schiedlichen Wärmeleitfähigkeiten beider Metalle zu suchen. Das Glas des Trägersubstrats wird durch seinen kleinen Absorptionskoeffizienten von  $\alpha=0.0012859 \text{ cm}^{-1}$  nicht direkt vom Laserpuls geheizt, und die zur Verflüssigung bzw. Verdampfung benötigte Energie muss mittels Wärmeleitung von der zuoberst liegenden Metallschicht übertragen werden. Da Chrom gegenüber Aluminium eine um Faktor 2,2 niedrige Wärmeleitung aufweist ( $\chi_{\text{Cr}}=95 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ ,  $\chi_{\text{AL}}=205 \text{ W/m}$  [CHA10]), wird das Substrat dicht an der Oberfläche aufgeschmolzen (bis max.  $d=10 \text{ nm}$ ). Je größer die Dicke der Metallbeschichtung, desto weniger Wärme kann prozentual zum Schmelzen des Trägersubstrats aufgewendet werden. Im Bereich von  $40 \text{ nm}$  Schichtstärke schließlich erfolgt laut Abb. 65a, c keine Ablation von Glas, es wird lediglich die Chromschicht penetriert.

#### 4.5.8 Charakterisierung DLIP-strukturierter Vielschicht-Substrate

Die REM-Aufnahmen in Abb. 66 zeigen eine Übersicht der topografischen Merkmale DLIP-strukturierter Multilayer-Systeme. Dabei wurden die abgebildeten Flächen jeweils mit einem Puls (a), zwei Pulsen (b) bzw. drei Pulsen (c) belichtet. In Abb. 66a ist eine Lochstruktur mit leicht unregelmäßig geformten Ablationskratern zu erkennen. Die metallischen Brücken zwischen den abgetragenen Bereichen sind bis auf sehr wenige Ausnahmen zusammenhängend und bilden ein leitfähiges Netz. Das Verhältnis von ablatierter Fläche zu Gesamtfläche beträgt  $\approx 1:2$ . In Abb. 66b sind die Löcher von regelmäßigerer Ausformung geprägt, aber es gibt zahlreiche Unterbrechungen der interstitiellen Leiterbahnen. Die Breite dieser elektrisch leitenden Verbindungen hat zudem deutlich abgenommen. Im letzten Teil der Darstellung (Abb. 66c) sind von der ursprünglichen Lochstruktur einzelne Punkte zu erkennen, welche die Position einstiger Ablationskraterränder markieren. Es existieren keinerlei metallische Verbindungspfade mehr.

Die Mehrfachexposition führt, wie gezeigt werden konnte, schon bei Applikation von zwei Pulsen zu erkennbaren Gitterfehlern bzw. zu Unterbrechungen, die sich auf die Leitfähigkeit der verbleibenden Struktur auswirken. Eine Anwendung von drei Pulsen bewirkte sowohl bei AlAg- als auch bei CrAg-Systemen eine weitgehende flächige Delamination der Schichten, womit die vollständige Zerstörung der Leiterbahnen einherging.



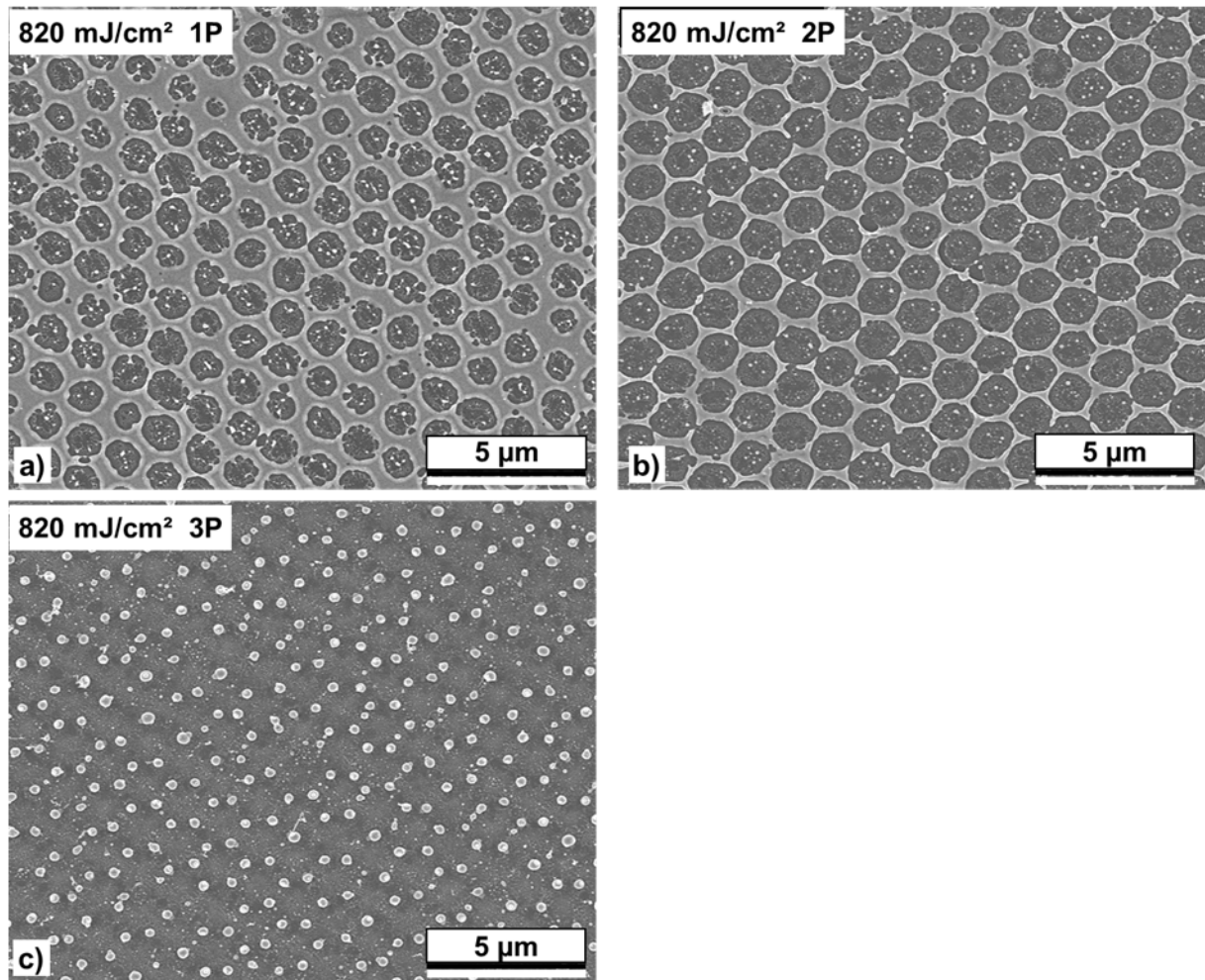


Abb. 66 REM-Aufnahmen der DLIP-strukturierten Multilayer-Elektroden nach einer Exposition zu a) 1 Puls, b) 2 Pulsen und c) 3 Pulsen. Die Fluenz betrug stets  $820 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Mit steigender Pulsanzahl ist eine Abnahme der Gitterintegrität zu verzeichnen. Während in a) noch ein durchgängig leitendes Netz beobachtet werden kann, zeigen sich in b) bereits erste Unterbrechungen der interstitiellen Verbindungen. Abbildungsteil c) lässt schließlich unverbundene Restschmelze erkennen, die sich in Inselgruppen an den Eckpunkten von Hexagonen gesammelt haben.

## 4.6 OPTISCHE CHARAKTERISIERUNG

In diesem Abschnitt wird auf die Auswertung der optischen Analysen DLIP-strukturierter Dünnschichtsubstrate eingegangen. Der erste Teil thematisiert die Experimente mit Laserpulsen im Nanosekundenregime, während im zweiten Teil die Versuche mit Pikosekunden-Pulsen abgehandelt werden. Jeder Auswertungsblock behandelt eine feste Strukturperiode eines bestimmten Metalls und enthält vier Diagramme: diffuse- und totale Transmission sowie relativen Transmissionsgewinn und Haze. Die Ordinatengrößen sind jeweils über den Schichtdicken aufgetragen worden. Weiterhin werden zur Wahrung der Übersichtlichkeit im

Folgenden nur repräsentative Diagramme dargestellt, die der Charakterisierung von typischen Elektrodeneigenschaften dienen. Alle weiteren Daten befinden sich im Anhang.

Aufgrund der großen Menge an spektrometrischen Messdaten war im Zuge der Analyse und Charakterisierung eine Kompression der Resultate vonnöten. Diese erfolgte unter Zuhilfenahme der mit (36) eingeführten Transformationsmethode. Eine Vielzahl parameterbehafteter Transmissionskurven wird damit auf einfache Weise in eine einfach zu überblickende und schnell zu vergleichende Schar weniger Einzeltransmissionswerte umgewandelt. Das Beispiel in Abb. 23 soll dieses Vorgehen anhand zweier Diagramme verdeutlichen:

Abb. 67a zeigt die spektrometrischen Rohdaten der totalen Transmissionswerte von DLIP-strukturierten Aluminiumschichten bei  $\Lambda=1,7 \mu\text{m}$  für alle bearbeiteten Filmstärken. Mit der Transformation wird aus jeder der Kurven ein Punkt gebildet, der dem am Sonnenspektrum gewichteten Mittelwert entspricht. Somit konnte eine große Anzahl von Messwerten auf sechs einzelne Punkte reduziert werden. Die Transmissionsveränderung ist nun in Abhängigkeit der Schichtdicke darstellbar.

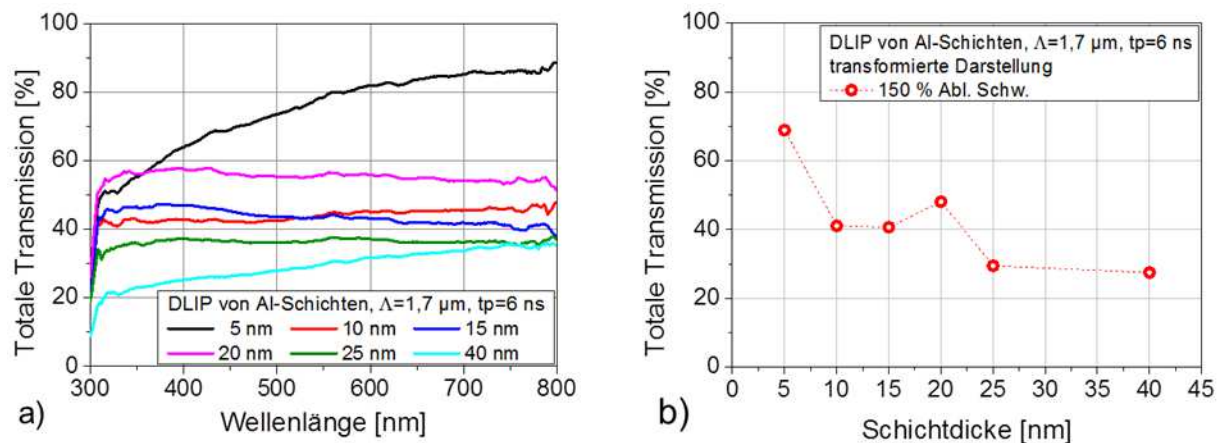


Abb. 67 Beispiel für die Transformation der spektroskopischen Rohdaten (a) unter Anwendung von (36). Eine Vielzahl an unübersichtlichen Transmissionsmessungen kann auf diese Weise zu einer Menge von wenigen, leicht erfassbaren Punkten reduziert werden (b).

## 4.6.1 Optische Eigenschaften mittels ns-Pulsen strukturierter Filme

### Charakterisierung optischer Eigenschaften ns-DLIP-strukturierter Silberschichten

Wie die Auswertung der AFM-Aufnahmen (Kapitel 5.3) ergab, wurden sämtliche Silberschichten beim Versuch der Strukturierung mittels DLIP unter Anwendung von ns-Pulsen vollständig geschmolzen. Im Ergebnis lässt sich eine Vielzahl erstarrter Schmelzpartikel unregelmäßiger Größe feststellen, deren Verteilung im Wesentlichen dem Interferenzmuster entspricht. Abbildung Abb. 68 präsentiert die Aufbereitung der spektroskopischen Messdaten für  $\Lambda=1,7 \mu\text{m}$ . Die totale und direkte Transmission zeigen bei  $\delta=5 \text{ nm}$  ein Maximum von  $\approx 60 \%$  und liegen damit sehr nah an den Werten der Referenzmessungen. Dieses Verhalten ändert sich ab Schichtdicken  $>10 \text{ nm}$ , von wo ab die Durchlässigkeit um  $\approx 10\text{--}25 \%$  ansteigt. Alle Transmissionswerte bewegen sich stets oberhalb der Referenzpunkte. Der genaue Verlauf dieses Gewinns an Durchlässigkeit der einzelnen Proben kann in Abb. 68c abgelesen werden. Der Haze (Abb. 68d) nimmt Werte zwischen  $5\text{--}20 \%$  an, was bedeutet, dass die bearbeiteten Substrate über geringe Beugungseigenschaften verfügen. Zwischen eingesetzter Laserfluenz und Modifikation optischer Charakteristika lässt sich kein direkter Zusammenhang erkennen.

Die minimalen Unterschiede zur Referenzprobe im Bereich von  $5\text{--}10 \text{ nm}$  erklären sich durch die Tatsache, dass die Schicht aufgrund ihrer geringen Dicke wenig Laserstrahlung absorbiert und daher ausschließlich thermische Oberflächenmodifikationen stattfinden. Das heißt, es kommt nicht zum direkten Abtrag sondern lediglich zu Aufheizungsvorgängen, die lokale Veränderungen in der Morphologie sowie in der Schichtstärke zur Folge haben. Erst ab  $15 \text{ nm}$  kann eine Erhöhung der Transparenz verzeichnet werden, was aber nicht dem direkten Abtrag sondern vor allem der Akkumulation des geschmolzenen Silbers in den bereits erwähnten Tropfenpartikeln geschuldet ist. Wegen des Auftretens der zahlreichen Schmelztröpfchen wird das Interferenzmuster teilweise unvollständig oder verzerrt abgebildet, wodurch sich die Strukturierung auf der Oberfläche größtenteils als isotrope Verteilung unterschiedlich großer kalottenartiger Objekte zwischen  $0,5\text{--}2,0 \mu\text{m}$  dar. Dadurch wird die Beugungseffizienz von maximal  $20 \%$  erreicht (siehe Abb. 68).

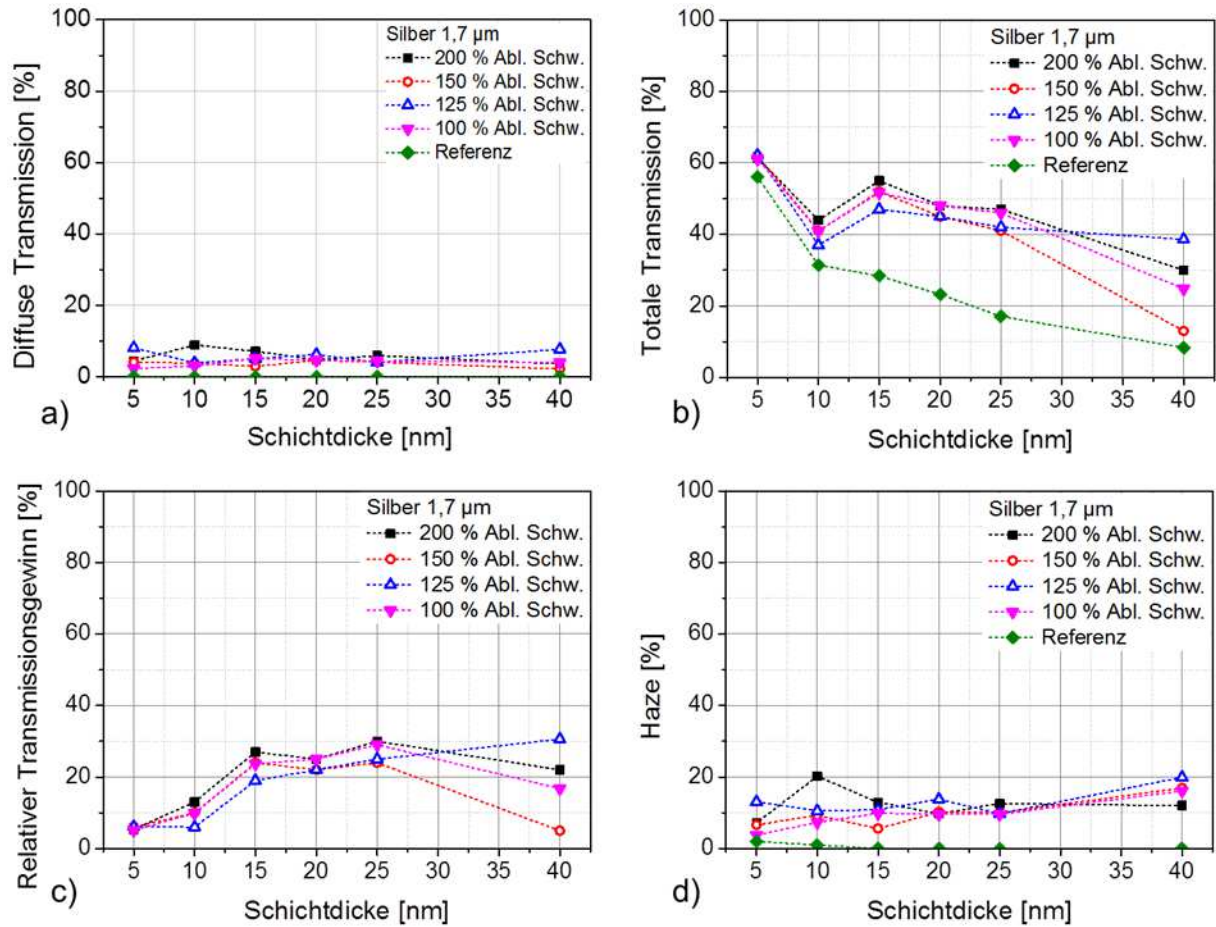


Abb. 68 Auftragung der optischen Charakteristika DLIP-strukturierter Silberdünnschichten über der Schichtdicke;  $\Lambda=1,7 \mu\text{m}$ , Pulsdauer  $t_p=10 \text{ ns}$ ; a) direkte und b) totale Transmission, c) relativer Transmissionsgewinn und d) Haze. Durch die völlige Aufschmelzung der Silberfilme wurde das Metall aufgrund seiner hohen Oberflächenspannung in Form kalottenförmiger Schmelzpartikel auf der Substratoberfläche zerstreut. Die unregelmäßige Größe und Verteilung der Kügelchen entspricht einer undeutlichen Abbildung des Interferenzmusters, weswegen die Proben geringe Beugungseffizienzen zeigen.

### Charakterisierung optischer Eigenschaften ns-DLIP-strukturierter Kupferschichten

Da die Kupferschichten bei der Strukturierung mit  $\Lambda=1,7 \mu\text{m}$  starke Delaminationseffekte aufwiesen, wodurch die Metallfilme nahezu vollständig vom Substrat entfernt wurden, sollen bei der optischen Charakterisierung die nächstgrößeren Perioden berücksichtigt werden. Das Ensemble in Abb. 69 zeigt die Resultate der spektroskopischen Untersuchung DLIP-strukturierter Kupferdünnschichten mit  $\Lambda=4,7 \mu\text{m}$ . Die Messpunkte der direkten Transmission (Abb. 69a) liegen für alle getesteten Fluenzen um maximal 10–12 % über den Werten der unstrukturierten Referenz. Einzige Ausnahme bildet der Wert der Maximalfluenz bei einer Filmdicke von 40 nm, wo eine Zunahme der direkten Transmission von  $\approx 21 \%$  festgestellt werden kann. Ein ähnliches Szenario mit  $\approx 5 \%$  höheren Zunahmen und leichten Abweichungen bei  $\delta=15 \text{ nm}$  ergibt sich bei der Betrachtung der totalen Transmission (Abb. 69b). Der

Hauptunterschied wird hier wiederum durch die Messwerte der mit maximaler Intensität bestrahlten Areale verursacht ( $\Phi=200$  % AS). Diese Punkte liegen über die gesamte Spreizung der Schichtdicken hinweg um 5–10 % höher als alle übrigen Messergebnisse, was sich besonders leicht am Diagramm zum relativen Transmissionsgewinn (Abb. 69c) nachvollziehen lässt. Die Auftragung der Beugungsqualität der bearbeiteten Kupfersubstrate (Abb. 69d) lässt erkennen, dass die höchste Diffraktion im Bereich zwischen 15–25 nm Schichtdicke erzielt wird. Der Spitzenwert des Haze liegt bei  $\approx 41$  % und wird sowohl mit  $\Phi=150$  % AS (bei  $\delta=25$  nm) als auch mit  $\Phi=200$  % AS (bei  $\delta=20$  nm) erreicht. Hinzufügend ist zu bemerken, dass im gesamten Diagrammenssemble höhere Laserpulsintensitäten, bis auf wenige Ausnahmen, auch mit höheren Transmissions- bzw. Haze-Werten einhergehen.

Die relative Steigerung der Transparenz liegt laut Abb. 69c zwischen minimal 5 % und maximal 30 %. Bei Betrachtung mit der AFM-Aufnahme aus Abb. 44 stellt sich heraus, dass die Fläche der Löcher im Verhältnis zur gesamten strukturierten Fläche für z.B.  $\Phi=200$  % AS und  $\Phi=150$  % AS in einem Verhältnis von  $\approx 1:3$  bzw. von  $\approx 1:5$  steht. Ein Vergleich mit den Zugewinnen an totaler Transmission aus Abb. 69c kann diese Relationen weitgehend bestätigen. Die Beugungseffizienzen von 25–41 % lassen sich mit der gleichmäßigen und definierten Ausprägung der Struktur begründen. Da jedoch ein geringer Teil der Gesamtfläche ( $>50$  %) von Löchern bedeckt wird, kommt es nicht zu höheren Haze-Werten. Das Absinken der diffraktiven Eigenschaften bei  $\delta=40$  nm wird durch vermehrte Spritzer und unregelmäßiger geformte Ablationskrater in dieser Schichtdicke verursacht. Obwohl die relative Gesamttransmission in diesem Bereich gleiche oder ähnliche Werte aufweist wie bei  $\delta=25$  nm, wirken sich diese häufig zu verzeichnenden Missordnungen in der periodischen Struktur negativ auf die Beugungseigenschaften aus. Eine weitere Ursache für die Größen des ermittelten Haze zeigt sich bei Analyse der Randhöhen in Abb. 46c. Einhergehend mit den durch spontanen Schmelzeffluss verursachten Unregelmäßigkeiten der Lochränder sinkt, statistisch betrachtet, auch die Gesamthöhe der aufgeworfenen Kraterränder. Das wiederum reduziert den Wert des Aspektverhältnisses der Lochstruktur und damit gleichermaßen ihre Fähigkeit, einfallendes Licht zu beugen.

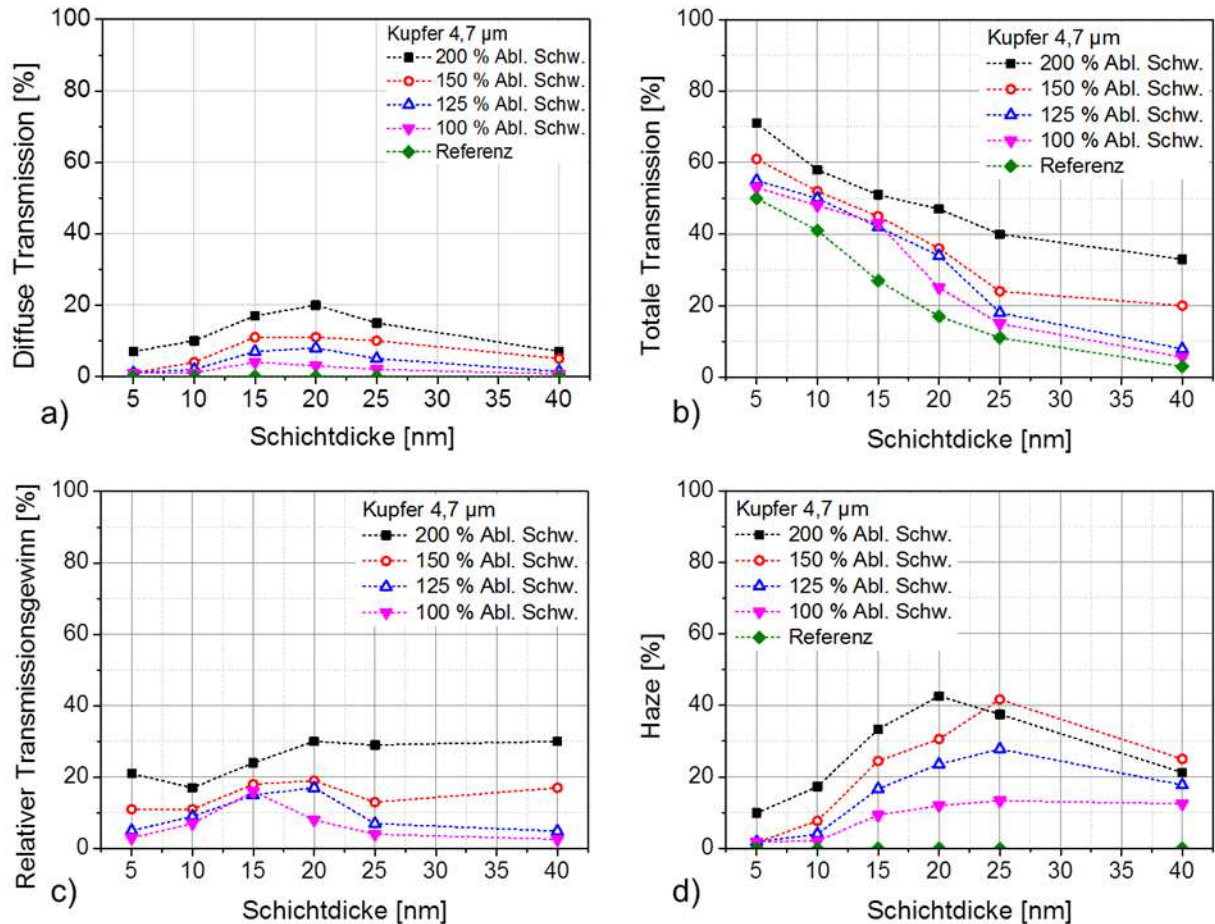


Abb. 69 Diagramme zur Charakterisierung der optischen Eigenschaften von DLIP-strukturierten Kupferdünnschichten mit  $\Lambda=4,7 \mu\text{m}$  und  $t_p=6 \text{ ns}$ . a) direkte und b) totale Transmission, c) relativer Transmissionsgewinn und d) Haze, jeweils über der Schichtstärke aufgetragen. Höchste Transmissions- als auch Haze-Werte werden mit  $\Phi=200 \text{ \% AS}$  erzielt. Die Schichten bleiben dabei laut AFM- und FIB- Untersuchungen stabil. Aufgrund geringer Füllfaktoren von maximal 0,4 werden jedoch keine höheren Transmissionswerte erreicht. Zahlreiche Restschmelzen und unregelmäßig geformte Strukturen halten zudem die Beugungseffizienz auf niedrigem Niveau.

### Charakterisierung optischer Eigenschaften ns-DLIP-strukturierter Aluminiumschichten

Die mit  $\Lambda=1,7 \mu\text{m}$  strukturierten Aluminiumproben zeigen hinsichtlich ihrer optischen Eigenschaften deutliche Unterschiede zu den weiter oben besprochenen Kupfer- bzw. Silbersubstraten. Aus Abb. 70c lässt sich entnehmen, dass der relative Transmissionsgewinn zwischen 15 und 40 nm Schichtdicke für alle Fluenzen  $>100 \text{ \% AS}$  weit über 20 % steigt. Der Spitzenwert für die Lichtdurchlässigkeit wird mit der maximalen Fluenz von  $\Phi=200 \text{ \% AS}$  erreicht und liegt bei  $\approx 80 \text{ \%}$  (Abb. 70b), was einem Zugewinn  $\approx 70 \text{ \%}$  entspricht (Abb. 70c). Wiederum ist festzustellen, dass die Höhe der Transmission mit steigender Laserpulsintensität einhergeht. Ein Transmissionsmaximum stellt sich für Fluenzen  $>125 \text{ \% AS}$  zwischen 15–25 nm Filmstärke ein. Bei der niedrigsten Fluenz, die genau dem Abtragsschwellwert entspricht, lässt sich für alle Proben lediglich eine Erhöhung von  $\approx 10 \text{ \%}$  verzeichnen. Ein

abweichendes Bild ergibt sich beim Studium des Haze-Diagramms aus Abb. 70d. Zwischen 100-150 % AS konnten für steigende Fluenzen auch höhere Beugungseffizienzen gemessen werden. Für  $\Phi=200$  % AS sinkt der Haze jedoch unter das Niveau des mit der nächstniedrigeren Fluenz erzeugten Struktur. Eine Ausnahme bildet dabei das Substrat mit  $\delta=40$  nm Aluminium, für welches mit  $\Phi=200$  % AS die höchste Beugungseffizienz erreicht werden konnte. Das Haze-Maximum beträgt  $\approx 61\%$  und liegt, ebenso wie das Transmissionsmaximum, bei  $\delta=20$  nm.

Da die Vertiefungen im Aluminium mit zunehmender Fluenz größer werden und sowohl ihre Form als auch ihr Durchmesser an Regelmäßigkeit gewinnen (vgl. Abb. 50a, b), steigt mit höher werdender Pulsenergie gleichermaßen die Transmission an. Die Relation von Loch- zu Gesamtflächen verhält sich direkt proportional zu den aufgetragenen Transmissionswerten. Bei Strukturierung mit sehr hohen Intensitäten ( $\Phi=200$  % AS) wurden große Mengen an Material ablatiert. Mit Ausnahme der Proben  $\delta=40$  nm haben die Stege zwischen den einzelnen Löchern im Vergleich zu niedrigeren Fluenzen deutlich an Volumen verloren oder sind nicht mehr existent. Dadurch wurde einerseits die Transmissionsfähigkeit der Samples erhöht, andererseits aber ihre Beugungsfähigkeit geschwächt, da mehr als 75 % des gitterbildenden Materials von der Oberfläche entfernt wurden. Allein bei den Substraten mit der größten Schichtdicke blieben die interstitiellen Metallverbindungen erhalten, wodurch ein sehr dünnes Gitter mit hohem Aspektverhältnis entsteht (vgl. Abb. 50d).

Das Beugungsverhalten spiegelt sich auch im Profiltiefendiagramm (Abb. 53a) wider. Mit Anwachsen des Aspektverhältnisses steigt gleichermaßen der Haze. Da jedoch zwischen 25 und 40 nm ein Anstieg der Gesamtprofiltiefe von  $\approx 15$  % eintritt, aber die Beugungseffizienz zwischen 100–150 % AS eine rückläufige Tendenz aufweist, muss die materielle Ausprägung des abgebildeten Interferenzmusters für dieses Verhalten verantwortlich sein.



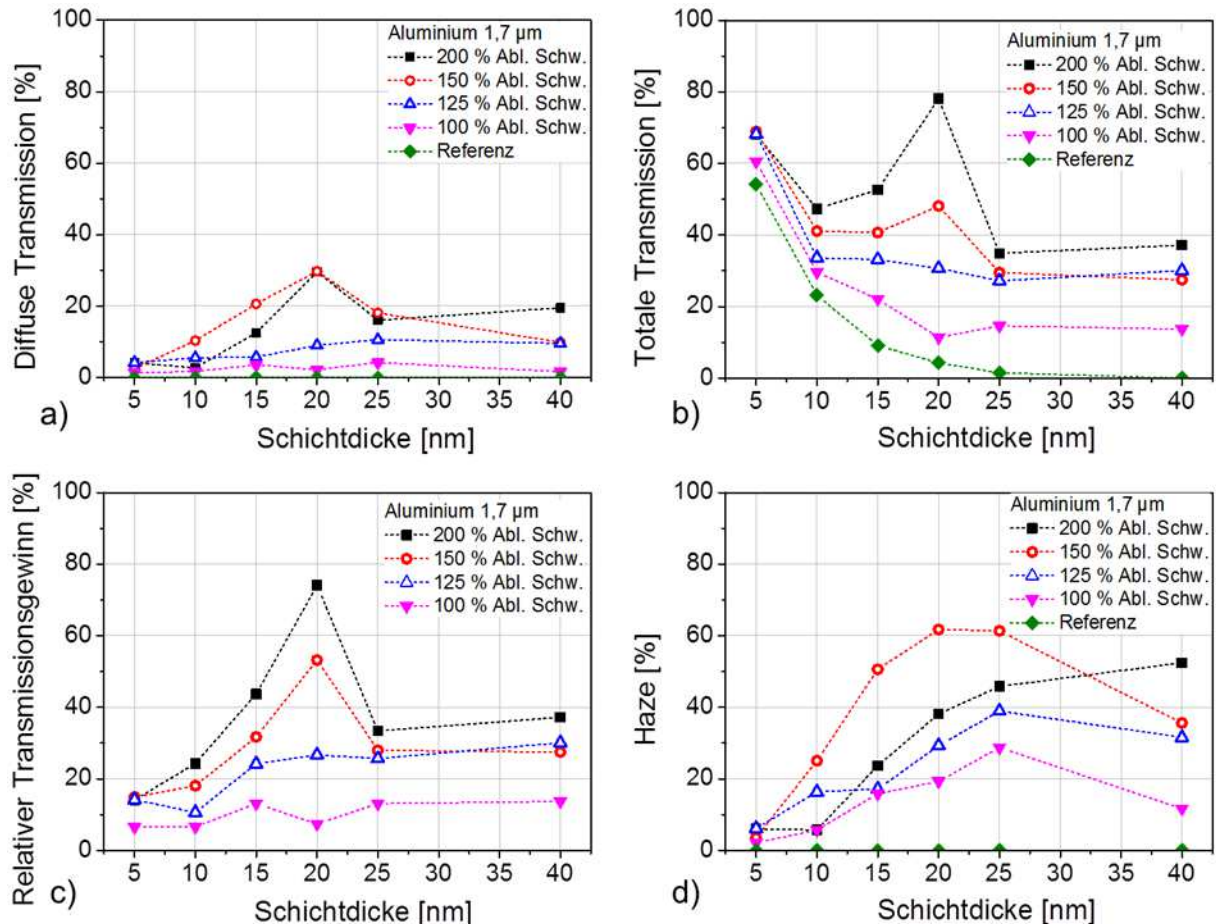


Abb. 70 Ensemble zur Charakterisierung der optischen Eigenschaften von DLIP-strukturierten Aluminiumdünnschichten mit  $\Lambda=1,7\ \mu\text{m}$  und  $t_p=6\ \text{ns}$ . a) direkte und b) totale Transmission, c) relativer Transmissionsgewinn und d) Haze, jeweils über der Schichtstärke aufgetragen. Die Transmissionswerte steigen mit wachsender Fluenz. Diese Tendenz ist bei der Beugungseffizienz bis  $\Phi=150\ \%$  AS zu verzeichnen. Die nächsthöhere Pulsenergie verursacht einen zu starken Abtrag, das Gitternetz erhält eine zu schmale Geometrie, wodurch es zwischen 5-25 nm Schichtstärke zu einem Einbruch des Haze kommt. Für  $\delta=40\ \text{nm}$  erzeugt die höchste Fluenz jedoch das Gitter mit der effektivsten Beugung.

### Charakterisierung optischer Eigenschaften ns-DLIP-strukturierter Chromschichten

Die optischen Charakteristika DLIP-strukturierter Chromdünnschichten sollen mit Hilfe der repräsentativen Messergebnisse von  $\Lambda=2,7\ \mu\text{m}$  abgehandelt werden. Das Diagramm in Abb. 71c zeigt, dass der höchste Zugewinn an Transmission bei  $\delta=15\ \text{nm}$  liegt und nicht wie bei Aluminium und Kupfer im Bereich von 20–25 nm Schichtdicke. Weiterhin fällt die geringe Spreizung von Messpunkten unterschiedlicher Fluenz auf. Besonders im Bereich von 5–10 nm Filmdicke kommt es häufig zu einer Entkopplung des korrelativen Verhaltens von Fluenz und Transmissionsrate Abb. 71a–c. Die maximale Zunahme an Transmissivität liegt bei  $\approx 30\ \%$  (Abb. 71c). Der Haze-Auftragung (Abb. 71d) ist hingegen wieder ein direkter Zusammenhang zwischen höherer Fluenz und steigender Beugungseffizienz zu entnehmen.



Alleinige Ausnahme bildet der Messpunkt mit  $\Phi=150\%$  AS bei  $\delta=40\text{ nm}$ . Der maximale Haze konnte bei  $\delta=25\text{ nm}$  und  $\Phi=200\%$  AS mit  $\approx 67\%$  festgestellt werden.

Die Haze-Werte der Schichtdicke mit den besten Transmissionseigenschaften, also bei  $\delta=15\text{ nm}$ , sind jedoch wesentlich niedriger und rangieren zwischen 8–30 %. Bereits an den Referenzmesspunkten (Abb. 71a, b) lässt sich ablesen, dass Chrom im Verhältnis zu den zuvor betrachteten Metallen eine relativ niedrige Lichtdurchlässigkeit besitzt. Aufgrund der kleinen Krateröffnungen bei relativ groß ausgebildeten Randzonen (vgl. Abb. 62) sowie wegen eines kleinen Flächenverhältnisses bei größeren Strukturperioden (Abb. 64) und multipler Strukturfehler (Ausbleiben von Kraterbildung, blasenartige Delamination [CHU92], siehe Abschnitt Topographie) werden geringere Transmissionswerte erzielt.

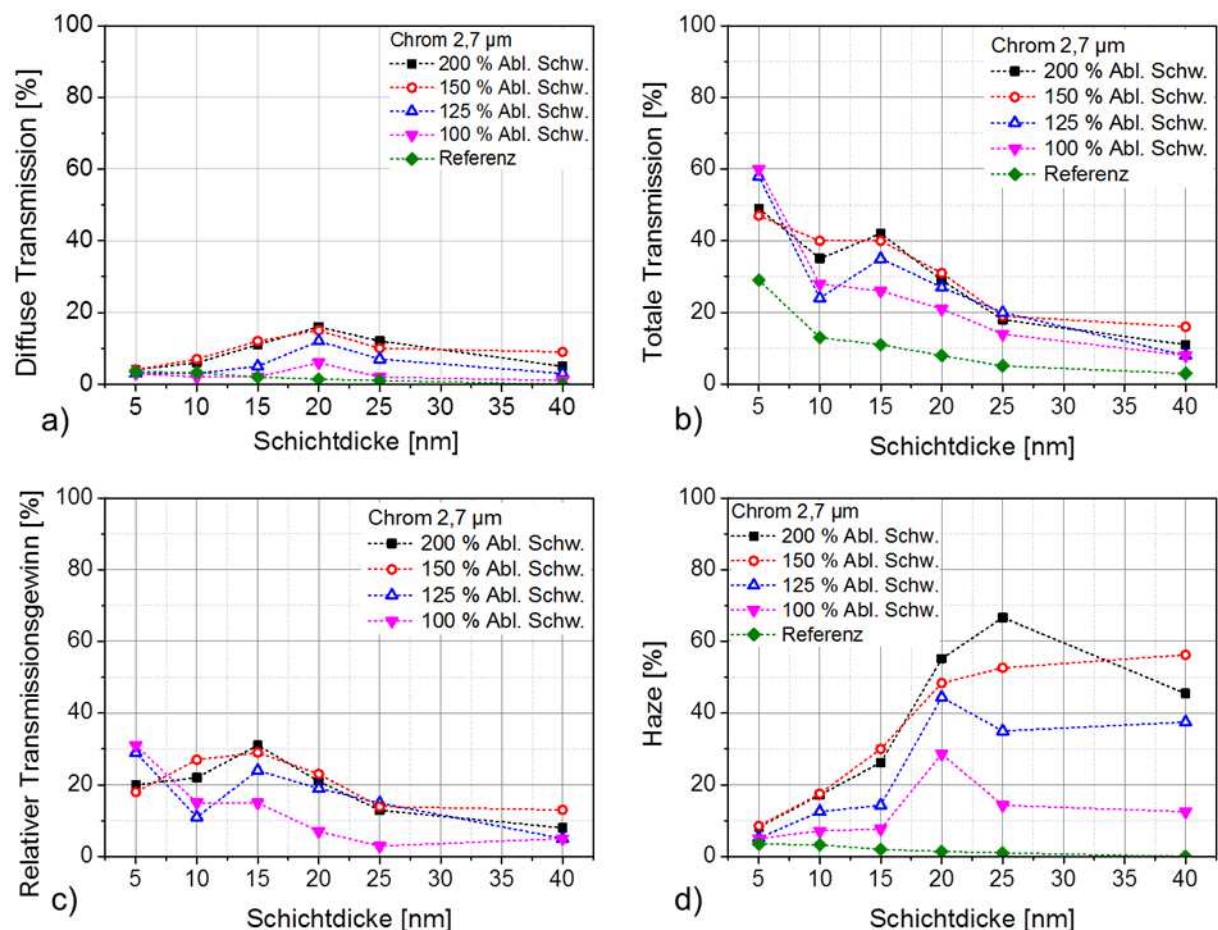


Abb. 71 Charakterisierung der optischen Eigenschaften von DLIP-strukturierten Chromdünnschichten mit  $\Lambda=2,7\text{ }\mu\text{m}$  und  $t_p=6\text{ ns}$ . a) direkte und b) totale Transmission, c) relativer Transmissionsgewinn und d) Haze, jeweils über der Schichtstärke aufgetragen. Die Transmissionswerte bewegen sich unterhalb von 41 %, für den Haze werden aufgrund der regelmäßigen und fehlerfreien Strukturausbildung relativ hohe Werte von bis zu 67 % erreicht. Die Messergebnisse für 5 nm Schichtstärke wurden der Vollständigkeit halber mit einbezogen, obgleich es in diesem Dickenbereich keine nennenswerte Strukturbildung gibt.

Andererseits ist die Ausformung der Löcher von hoher Qualität. Die Ränder zeigen eine scharfe Konturierung und die Profiltiefen für  $\Lambda=2,7\ \mu\text{m}$  sind vergleichsweise groß.

In Abb. 72 wurden die Resultate der Topographiemessungen über der Schichtdicke aufgetragen. Bei der Betrachtung des Diagramms ist eine starke Zunahme des Aspektverhältnisses ab 15 nm Filmdicke festzustellen. Die Relation von Strukturhöhe zu Strukturperiode beträgt bei  $\delta=25\ \text{nm}$  rund 0,045 und bei  $\delta=40\ \text{nm}$  rund 0,050. Wie bereits aus Abb. 71d entnommen werden konnte, werden, abhängig von der eingesetzten Fluenz, die höchsten Beugungseffizienzen für Schichtdicken zwischen 20–40 nm erreicht. Dies entspricht genau dem Bereich der größten Zuwachsraten in den Aspektverhältnissen (vgl. Abb. 72). Ähnlich wie schon bei den Aluminiumschichten beobachtet, kommt es für  $\Phi=200\ \%$  AS jedoch zu einem Absinken des Haze bei  $\delta=40\ \text{nm}$ . Verantwortlich dafür ist wiederum eine starke Metallablation, die zu dünner werdenden interstitiellen Stegen führt. Durch die verhältnismäßig große Schichtdicke von 40 nm kann der Laserpuls mit dem aufgedampften Chrom in intensive Wechselwirkung treten, wodurch mehr thermische Energie in das Metall eingebracht wird.

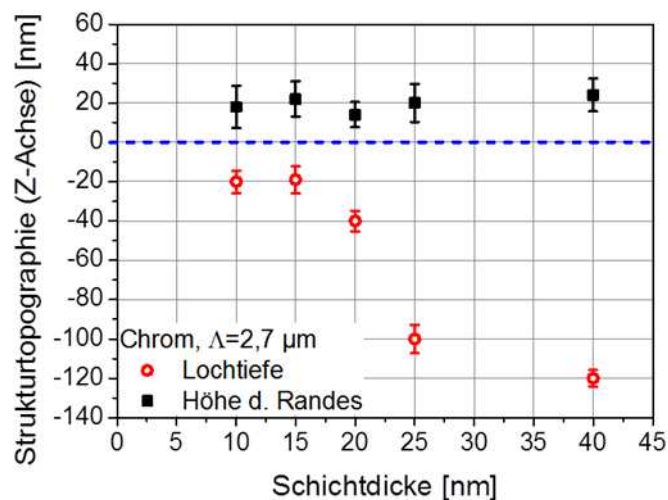


Abb. 72 Profiltiefenmessungen von ns-DLIP-strukturierten Chromschichten, aufgetragen über der Schichtdicke. Während die Randhöhen sich nahezu konstant um den Wert von 20 nm bewegen, wächst die Lochtiefe mit steigender Schichtstärke bis auf den Maximalwert von 120 nm an.

Ein typisches Beispiel für die dadurch entstehende Topographie ist in Abb. 63b zu sehen. Das Abfallen des Haze in Richtung größerer Filmdicken für die Fluenzen 100 % AS bzw. 125 % AS (Abb. 71) kommt zustande, weil die Pulsenergie, obgleich sie in dickeren Schichten stärker absorbiert wird, nicht ausreichend hoch ist, um genügend Metall zu ablatieren bzw. hinreichend große Schmelzflüsse zu generieren.

#### 4.6.2 Optische Eigenschaften mittels ps-Pulsen strukturierter Filme

Da Pikosekunden-Pulse lediglich für 5 und 20 nm Schichtdicke eingesetzt wurden, erwies es sich als vorteilhaft, die Resultate der spektroskopischen Messungen aller bestrahlten Proben (Al, Cu und Ag) in entsprechenden Diagrammen zusammenzufassen (Abb. 73). Untersuchungen an der Schichtdicke  $\delta=5$  nm wurden für Aluminium durchgeführt. Die Transmissionsdiagramme (Abb. 73a, b) zeigen, dass sich die mit geringer Fluenz behandelte Probe in ihrer Transparenz bereits deutlich vom Referenzwert unterscheidet. Es ist ein relativer Transmissionszuwachs von 25 % zu verzeichnen (Abb. 73c). Der Haze-Wert erreicht  $\approx 13$  % (Abb. 73d). Im Unterschied dazu steigt die Zunahme der Transparenz für 20 nm dickes Aluminium bereits auf 60–75 %, wobei die Anstiege mit wachsenden Fluenzen korrelieren (Abb. 73c). Der Haze rangiert zwischen 15–22 %, hier besteht jedoch kein Zusammenhang zur Pulsintensität. Bei Kupfer ist zwischen 110–125 % AS ein deutlicher Sprung in der Transmission zu verzeichnen (Abb. 73a–c). Die Rate der Lichtdurchlässigkeit steigt nach der Strukturierung mit niedrigen Fluenzen auf  $\approx 26$  % und bei Applikation der beiden höheren Intensitäten (125–150 % AS) auf  $\approx 65$  %. Für die Beugungseffizienz können aus dem Diagramm Abb. 73d mit wachsender Fluenz ansteigende Werte zwischen 7–26 % abgelesen werden. Die Silberproben zeigen einen Anstieg der optischen Durchlässigkeit um maximal  $\approx 33$  % (Abb. 73c) sowie einen Haze von 20–30 % und damit die höchste Beugungseffizienz aller mit Pikosekunden-Pulsen bearbeiteten Substrate. Die vergleichsweise geringen Beugungseffizienzen finden ihre Erklärung einerseits in der sehr dünnen Aluminiumschicht ( $\delta=5$  nm), die weder große Strukturtiefen noch voluminöse Randschmelzen gestattet. Daher existieren auch keine nennenswerten Aspektverhältnisse (vgl. Abb. 61a), welche die Lichtbeugung begünstigen würden. Die geringe Fläche der stark oval ausgebildeten Löcher (Abb. 57a) verhindert höhere Transmissionsraten. Dagegen belegen die Ablationskrater der 20 nm Aluminiumschicht  $\approx 70$  % der Substratgesamtfläche (vgl. Abb. 57b). Dieses Ergebnis zeigt sich auch in den Transmissionsmessungen (Abb. 73a–c), wo für Aluminium die höchsten Werte an relativer Durchlässigkeit verzeichnet werden können. Da sich bei der Strukturierung mit Pikosekunden allgemein wenig Schmelze bildet, bleibt der Haze deutlich hinter den mit ns-Pulsen erzielten Resultaten zurück. Die breite Streuung bei den Transmissionswerten der Kupferprobe deutet darauf hin, dass für Pikosekunden-Pulse erst ab Erreichen eines bestimmten Schwellwerts zwischen 125–150 % AS die Ablationskrater vollständig ausgebildet werden.

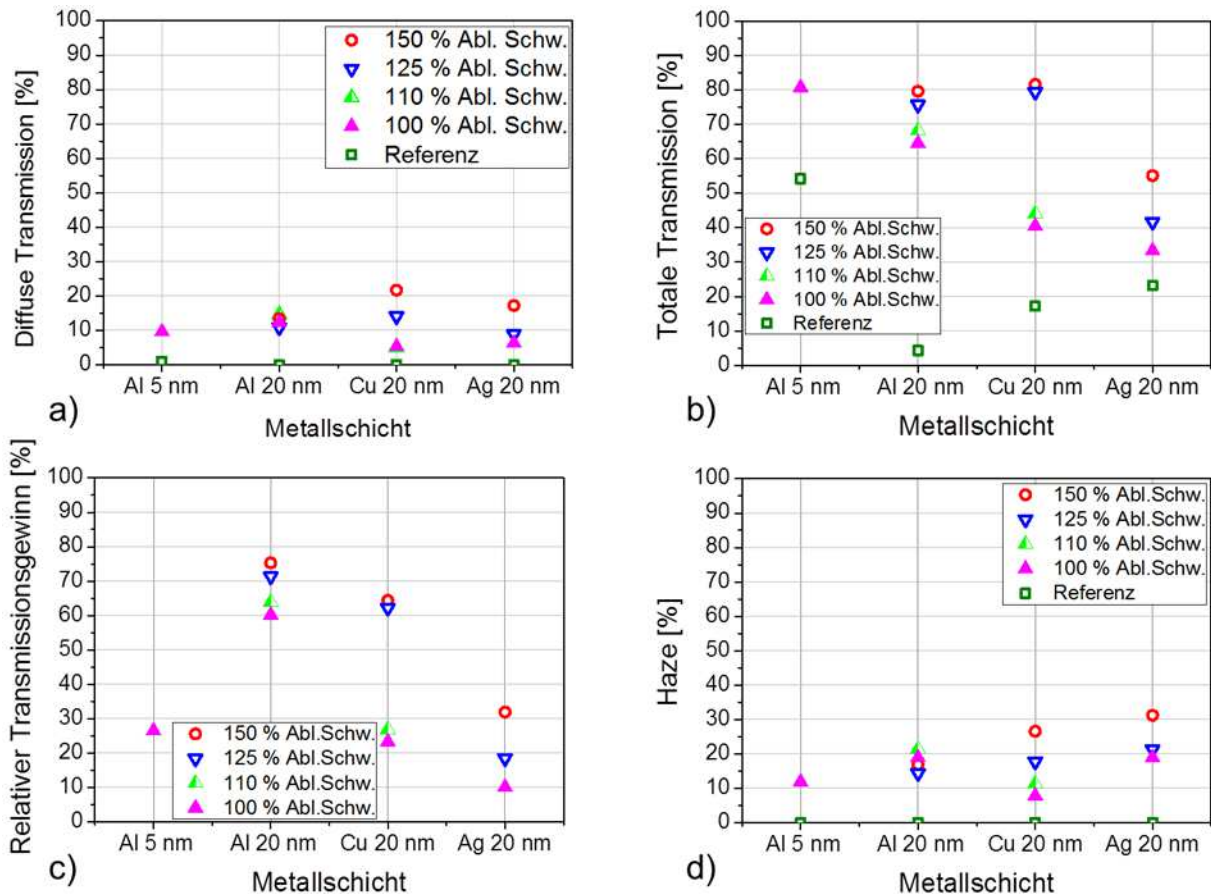


Abb. 73 Spektroskopische Charakterisierung der ps-Experimente; Während für Silber die höchsten Haze-Werte gemessen wurden, steigt die Gesamttransmission für die Kupferschicht auf bis zu 82 % an. Die Transmissionswerte weisen bei Kupfer und Alu eine hohe Streubreite auf.

Dieses Verhalten kann anhand von Abb. 47a, b nachvollzogen werden. Während auf der im 100 % AS strukturierten Fläche in Abb. 47a wenige geöffnete Krater zu sehen sind, haben alle Ablationskrater in Abb. 47b ( $\Phi=150$  % AS) annähernd den gleichen Durchmesser und ähnliche Ausprägungsmerkmale. Die vollständig ablatierten Gebiete in Abb. 47a wurden, wie weiter oben bereits angeführt, durch eine Inhomogenität der Energieverteilung innerhalb des Laserpulses verursacht. Da sich die Stabilität des Lasers mit zunehmender Energie erhöht, gibt es bei Fluenzen  $\geq 150$  % AS sehr geringe Schwankungen und das Strukturmuster wird homogener. Des Weiteren sind bei Kupfer größere Mengen an metallischer Schmelze rings um die Krater zu beobachten. Diese Eigenschaft korreliert mit den Resultaten aus dem Profiltiefendiagramm (Abb. 49a), wo eine durchschnittliche Strukturgesamthöhe von  $\approx 85$  nm abgelesen werden kann. Bei Aluminium sind es im Vergleich dazu  $\approx 70$  nm (siehe Abb. 61a). Da das Flächenverhältnis von Loch- zu Gesamtfläche bei den Aluminiumelektroden annähernd ebenso groß ist wie bei den Kupferschichten, muss der geringfügig höhere Haze von Kupfer im Bereich  $\Phi \geq 150$  % AS auf diese leicht größere Aspektverhältnis zurückgeführt

werden. Für die Silberelektroden konnte ein etwas niedrigeres durchschnittliches Flächenverhältnis von  $\approx 0,25\text{--}0,33$  gemessen werden (vgl. Abb. 36b). Das erklärt die geringere Gesamttransmission sowie die niedrige relative Steigerung der optischen Durchlässigkeit der Proben. Aus der Profiltiefenmessung in Abb. 39a lässt sich eine Strukturtiefe von  $d \approx 80$  nm ablesen, was ungefähr im Bereich der Messungen von Kupferelektroden liegt. Da jedoch die Kraterränder bei Silber wesentlich gleichmäßiger ausgebildet wurden, erhöht sich auch die Beugungseffizienz gegenüber den Kupferproben um durchschnittlich  $\approx 5$  % (vgl. Abb. 73d).

#### 4.6.3 Optische Charakterisierung DLIP-strukturierter Vielschicht-Substrate

Die Analyse der optischen Eigenschaften von Multilayer-Elektroden ist in den Diagrammen von Abb. 74 zu sehen. Da zwei unterschiedliche Elektrodentypen bei einer festen Fluenz mit 1–3 Pulsen strukturiert wurden, blieb die Menge an extrahierten Daten in einem überschaubaren Rahmen, weshalb zur Darstellung die klassische Auftragung von Transmission als Funktion der Wellenlänge gewählt wurde. Das Diagramm in Abb. 74a zeigt die Resultate der Durchlässigkeitsmessungen von AlAg-Systemen. In Abbildungsteil Abb. 74b sind die Kurvenverläufe von CrAg dargestellt. Die eingeklammerten Zahlen entsprechen den jeweiligen Schichtdicken in nm. Neben der Referenzkurve (schwarz, ohne Symbole) können in beiden Tafeln die Transmissionsmessungen für ein-, zwei- und dreifache Belichtung der Probe betrachtet werden. Für beide Materialkombinationen steigt die Lichtdurchlässigkeit bei Applikation von drei Pulsen am stärksten an und erreicht durchschnittliche Werte zwischen 50–65 %. Die Exposition zu zwei Pulsen resultiert bei den AlAg-Substraten in einer gleichbleibenden Transmission von  $\approx 50$  % zwischen 450–1100 nm. Die Belichtung mit einem Einzelpuls bewirkt in diesem Bereich einen um  $\approx 10$  % geringeren Anstieg, wobei die Kurve einen leichten Abfall zu verzeichnen hat. Für CrAg-Elektroden ist zwischen Ein- und Zweipulsstrukturierung kein signifikanter Unterschied auszumachen. Beide Kurven verlaufen in nahezu gleichbleibendem Abstand rund 2–5 % oberhalb der Referenzkurve.

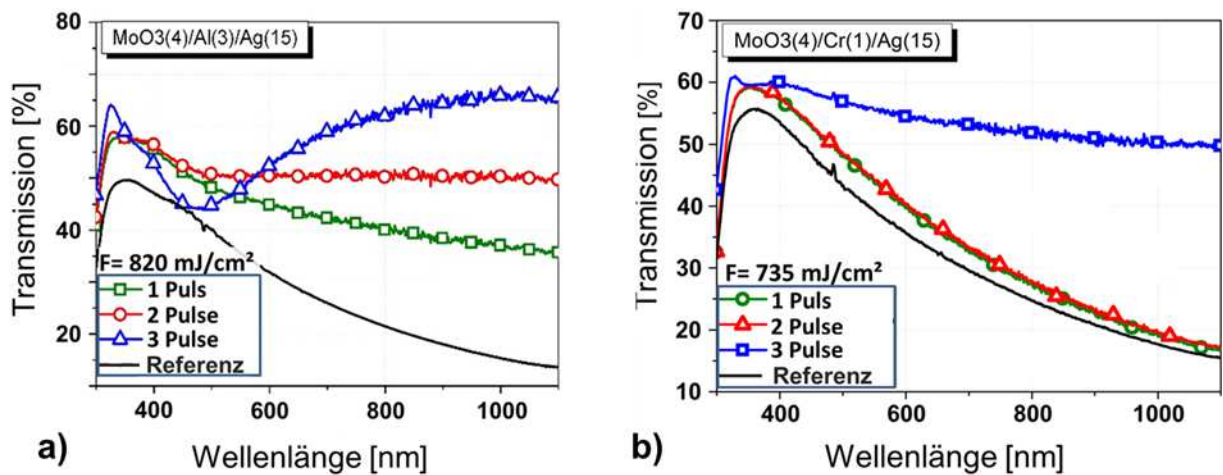


Abb. 74 Analyse der optischen Transmissionseigenschaften von Multilayer-Elektroden; a) MoO<sub>3</sub>(4)/Al(3)/Ag(15) und b) MoO<sub>3</sub>(4)/Cr(1)/Ag(15). Für a) ist eine stetige durchschnittliche Zunahme der Lichtdurchlässigkeit mit steigender Pulszahl zu verzeichnen. Bei Elektrode b) kommt es zu einem sprunghaften Anstieg in der Transmission erst beim Übergang zur Strukturierung mit drei aufeinanderfolgenden Laserpulsen gleicher Energie.

Wie den topographischen Auswertungen zu entnehmen ist (Abb. 66), erfahren die Multilayer-Systeme mit zunehmender Pulszahl eine stärkere Ablation, die jedoch bereits bei Exposition mit zwei Pulsen zu Unterbrechungen der interstitiellen Leiterbahnen führt. Die Struktur wird durch den Abtrag einerseits lichtdurchlässiger, andererseits entstehen jedoch stärkere Schäden, die schnell zur Auflösung des metallischen Netzwerks führen und einzelne Schichtpartikel zurücklassen (Abb. 66c). Dieser Umstand erklärt auch die deutliche Transmissionszunahme bei Exposition mit drei Laserpulsen. Die geringe Differenz zur Bezugsmessung in Abb. 74b kommt durch die niedrigere, sehr nah am Ablationsschwellwert liegende Fluenz zustande. Durch den Laserbeschuss werden keine Krater geöffnet, sondern lediglich Material delaminiert. Somit kommt es zu Schichtdickenschwankungen, die eine leichte Transmissionserhöhung mit sich ziehen. Die Bestrahlung mit drei Pulsen hat schließlich eine weitgehende flächige Ablösung der Metallschichten zur Folge, weshalb die Transmission hier einen sprunghaften Anstieg aufweist.

## 4.7 ELEKTRISCHE EIGENSCHAFTEN

### 4.7.1 Schichtwiderstand DLIP-strukturierter Metallelektroden

Die im Abschnitt Topographie besprochene Zerstörung der Lochstruktur durch vollständiges Aufschmelzen der metallischen Oberfläche schlägt sich auch in den Widerstandsmesswerten nieder. In Abb. 75a, b sind die Flächenwiderstände der mit  $\Lambda=2,7\text{ }\mu\text{m}$  bzw.  $\Lambda=4,7\text{ }\mu\text{m}$  strukturierten Elektroden über der Schichtdicke aufgetragen. Für  $\Lambda=1,7\text{ }\mu\text{m}$  konnte keinerlei Leitfähigkeit mehr festgestellt werden, weshalb das entsprechende Diagramm entfällt. Zu erkennen ist in beiden Darstellungen eine Erhöhung des Widerstandes mit zunehmender Laserpulsintensität. Während für  $\Lambda=4,7\text{ }\mu\text{m}$  Leitfähigkeit bis  $\Phi=150\text{ }\%$  AS festgestellt werden kann, steigt  $R_A$  bei  $\Lambda=2,7\text{ }\mu\text{m}$  bereits ab  $\Phi>125\text{ }\%$  AS über die  $100\text{ k}\Omega$ -Marke, womit die Schicht als isolierend bezeichnet werden kann. In den Diagrammen wurden ausschließlich Werte berücksichtigt, die sich unterhalb dieser Grenze befinden. Es ist zu beobachten, dass Proben mit geringer Schichtstärke bei steigender Fluenz eine wesentlich höhere Tendenz zum völligen Verlust an Leitfähigkeit zeigen als Substrate mit dickeren Metallfilmen. So entfallen beispielsweise die Messpunkte für  $\delta=5\text{ nm}$  bereits für sehr niedrige Intensitäten. Dieser Trend schwächt sich jedoch mit steigender Strukturperiode ab. Beim Vergleich beider Diagramme ist festzustellen, dass für  $\Phi=125\text{ }\%$  AS in Abb. 75a noch schwache Leitfähigkeit bei  $\delta=20\text{ nm}$  gemessen werden kann, in Abb. 75b hingegen ist das verbleibende Metallgitter bis  $\delta=15\text{ nm}$  intakt und weist dort mit  $R_A\approx 100\text{ }\Omega$  sogar einen um Faktor  $\approx 450$  kleineren Flächenwiderstand auf. Das beobachtete Verhalten der strukturierten Silberschichten resultiert aus der zuvor schon erwähnten flächigen Aufschmelzung und der damit verbundenen Partikelbildung. Größere Pulsintensitäten bedingen stärkere Schmelzflüsse und somit auch größere Einzelansammlungen von Silber, hierdurch kommt es zu Unterbrechungen in der Struktur, da die kalottenartigen Teilchen nicht zwingend miteinander in Kontakt stehen (siehe Abb. 33). Weil zusätzlich Materialabtrag durch Spritzer und Verdampfung erfolgt, fehlt es schließlich an Metall für eine flächige Vernetzung und die Schicht verliert ihre Leitfähigkeit. Aufgrund der höheren Flächenwiderstände und der Tatsache, dass interstitielle Verbindungen hier ein sehr viel geringeres Volumen aufweisen als vergleichsweise dicke Schichten von  $25\text{--}40\text{ nm}$ , weisen dünnere Schichten mehr Gitterdefekte auf und werden somit schneller zerstört.



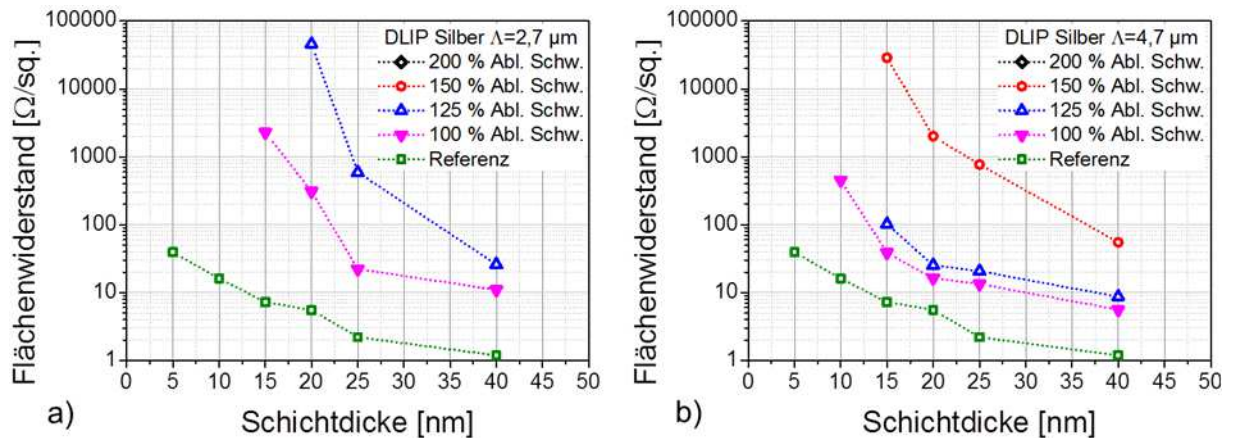


Abb. 75 Ermittelte Widerstandswerte von Silberschichten für a)  $\Lambda=2,7 \mu\text{m}$  und b)  $\Lambda=4,7 \mu\text{m}$ , aufgetragen über der Schichtdicke. Die Spreizung der Widerstände bei wachsender Fluenz ist teilweise so groß, dass sie in der verwendeten Skalierung nicht dargestellt werden kann. Oberhalb eines Schichtwiderstands von  $100.000 \Omega/\text{sq.}$  darf in Bezug auf Dünnschichtelektroden von Isolatoreigenschaften gesprochen werden, weswegen die Ordinaten auf diesen Wert begrenzt wurden.

Größere Strukturperioden implizieren gleichermaßen größere Gebiete mit niedriger oder geringer Fluenz (Interferenzminima). Dadurch wird der Effekt der Schichtaufheizung, welcher auch für die Zerstörung der Struktur verantwortlich ist, gedämpft, bzw. benötigt er mehr Laserpulsintensität, um zur Geltung zu kommen. Aus diesem Grund können für  $\Lambda=4,7 \mu\text{m}$  noch weitgehend fehlerfrei mit Fluenzen strukturiert werden, die bei Strukturen geringerer Periode bereits zum Verlust der Leitfähigkeit führen.

Ein analoges Szenario ist bei den Kupferschichten in Abb. 76 zu betrachten. Wiederum nehmen zeigen die Messpunkte in Abhängigkeit der Schichtstärke ein ähnliches Verhalten wie die unstrukturierte Referenz. Es gibt keine Leitfähigkeit bei 5 nm dicken Schichten mehr, und mit zunehmender Fluenz werden zuerst die dünnen Metallfilme zu Isolatoren. Wie schon bei Silber zu beobachten war, schwächt sich dieses Verhalten mit höherer Strukturperiode ab. Während die Applikation von  $\Phi=200 \%$  AS bei  $\Lambda=2,7 \mu\text{m}$  zu einer völligen Zerstörung des leitfähigen Gitters führt (Abb. 76a), können bei  $\Lambda=4,7 \mu\text{m}$  für diese Fluenz noch Widerstandswerte von deutlich unter  $1 \text{ k}\Omega$  festgestellt werden. Der Zusammenhang zwischen dem Verschwinden der Leitfähigkeit im Bereich dünnerer Schichten durch steigende Fluenzen ist insbesondere in Abb. 76b zu erkennen. Dort wurde der beschriebene Rückgang durch die hell gestrichelte Linie (mit Pfeil markiert) eingezeichnet. Die vollständige Delamination der Kupferschichten bei  $\Lambda=1,7 \mu\text{m}$  macht eine Darstellung der Leitfähigkeiten überflüssig.



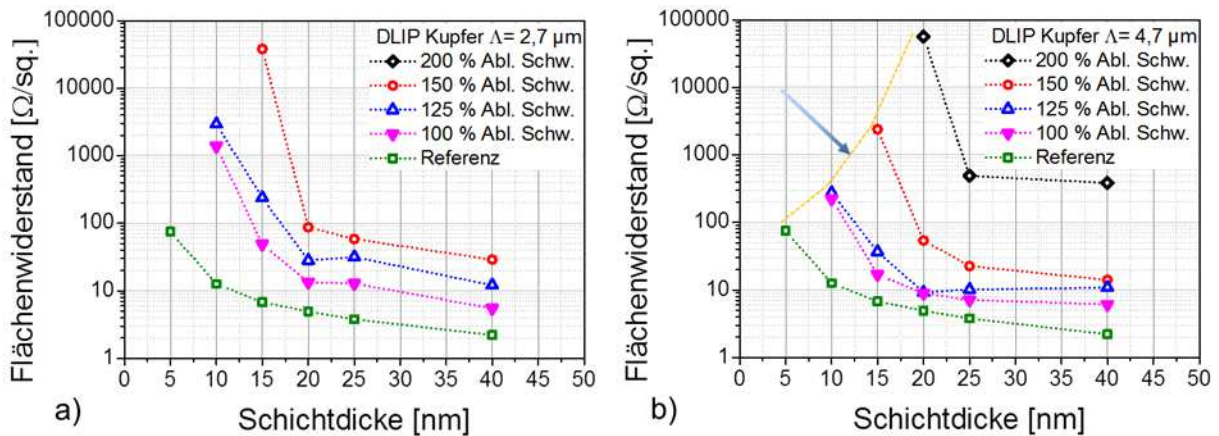


Abb. 76 Zeigt die ermittelten Widerstandswerte von Kupferschichten für a)  $\Lambda = 2,7 \mu\text{m}$  und b)  $\Lambda = 4,7 \mu\text{m}$ , aufgetragen über der Schichtdicke. Die Spreizung der Widerstände bei wachsender Fluenz ist wesentlich niedriger als für Silber (vgl. Abb. 75). Der Pfeil in b) deutet auf die Kurve, welche den Trend zum totalen Verlust der Leitfähigkeit bei steigender Fluenz unter Beachtung der sinkenden Schichtdicke markiert. Fehlende Messpunkte einzelner Parameter bedeuten, dass für diese Punkte entweder ein unendlich hoher Widerstand oder ein Widerstandswert oberhalb der gewählten Skalierung gemessen wurde.

Wie bereits in den Darstellungen der AFM-Scans in Abb. 43 und Abb. 44 zu sehen war, werden von den Kupferfilmen, abhängig von Fluenz und Schichtdicke, zwischen 20–90 % Material abgetragen. Die geringfügigsten Modifikationen finden zwischen 15–40 nm bei  $\Phi = 100 \%$  AS statt. Hierbei erhöht sich der Widerstand durchschnittlich um  $\approx 3\text{--}6 \Omega/\text{sq.}$ , was, bezogen auf die Referenzwerte, etwa einer Verdopplung des Ausgangswiderstands entspricht. Im Vergleich mit den lasergeglühten Annealing-Proben ist festzustellen, dass sich der Widerstandswert mit Erreichen der Ablationsgrenze signifikant erhöht. Je größer die Pulsintensität, umso mehr Material wird von der Oberfläche entfernt und umso größere Gitterschäden stellen sich ein, bis schließlich eine vollständige Unterbrechung aller elektrisch leitenden Verbindungen zum totalen Verlust der Leitfähigkeit führt. Ein Beispiel für die Topographie einer solchen defekten Elektrode zeigt (Abb. 43a).

Bei Aluminium konnten für alle drei Strukturperioden Flächenwiderstände unterhalb von 100 k $\Omega$  gemessen werden (Abb. 77). Auch die Substrate mit  $\delta = 5 \text{ nm}$  zeigten nach der Strukturierung mit Fluenzen zwischen 100–125 % AS noch elektrische Leitfähigkeit. Ihr Flächenwiderstand lag bei 0,8–3,5 kW. Der für Kupfer und Silberproben beobachtete Konduktivitätsverlust bei dünneren Schichten im Bereich höherer Fluenzen ist bei Aluminiumsubstraten schwach ausgeprägt. Charakteristisch für dieses Metall ist jedoch der Sprung im Flächenwiderstand zwischen 150–200 % AS, der bei allen drei Strukturperioden und über alle Schichtdicken hinweg auftritt. Lediglich bei  $\Lambda = 2,7 \mu\text{m}$  (Abb. 77b) fällt die Widerstandsdifferenz zwischen der zweithöchsten und der höchsten applizierten Fluenz im Segment der dünnsten

Schichten kleiner aus. Des Weiteren ist zu erkennen, dass die Widerstände bis  $\Phi=150$  % AS nah an den zugehörigen Referenzpunkten liegen und geringfügige Differenzen untereinander aufweisen. Ab  $\delta=15$  nm lässt sich bei 2,7 und 4,7  $\mu\text{m}$  Periode ein Sprung im Widerstandszuwachs feststellen. Die Periode  $\Lambda=1,7$   $\mu\text{m}$  zeigt keinen derartig abrupten Abfall der Leitfähigkeit. Besonders auffällig ist das nahezu identische Widerstandsverhalten von Referenz und strukturierten Elektroden im Bereich von  $\Phi=100$ –125 % AS. Obgleich hier mehr als 25 % Material von der beschichteten Oberfläche abgetragen wurde, bleibt die ursprüngliche Leitfähigkeit der Schichten erhalten.

Der Widerstandssprung zwischen 150 und 200 % AS lässt sich anhand der topographischen Auswertung eindeutig durch gehäuftes Auftreten struktureller Fehler erklären (siehe Abb. 50d, Abb. 55a). Die gitterbildenden metallischen Stege werden schmaler und erleiden Unterbrechungen. Somit handelt es sich um den gleichen Effekt, der auch bei Silber und Kupferelektroden beobachtet werden konnte. Die allgemein geringe Widerstandsdifferenz zwischen Strukturen mit niedrigen und moderaten Fluenzen ist auf den Ablationsmechanismus von Aluminium zurückzuführen. Wie im Abschnitt Topographie nachgewiesen wurde, existiert für das Leichtmetall ein relativ breites Prozessfenster, d.h., die Eigenschaften der Strukturen weisen innerhalb eines breiten Energieintervalls starke Ähnlichkeiten auf. Erst bei Überschreiten eines bestimmten Grenzwerts erfolgt eine drastische Veränderung in der Morphologie der Struktur.

Die beiden REM- Aufnahmen in Abb. 78 zeigen eine DLIP-strukturierte Aluminiumschicht mit einer Dicke von 20 nm. Die Probe in a) wurde mit  $\Phi \leq 100$  % AS und in b) mit  $\Phi=150$  % AS bestrahlt. Die Strukturperiode betrug jeweils  $\Lambda=1,7$   $\mu\text{m}$ . In Abb. 78b ist ein gleichförmiges Muster stark konturierter Ausformung zu erkennen. Zwischen den Ablationskratern befinden sich Bezirke unterschiedlicher Färbung und teilweise Risse von rund 500–1500 nm Länge. Sowohl Kraterböden als auch umliegende Bereiche weisen glatte Oberflächenbeschaffenheit auf. Es sind keine Schmelzerückstände erkennbar. In Abb. 78a sind an den Stellen der Intensitätsmaxima glatte, teils schollenartige Bezirke zu sehen, von deren Zentren aus sich nadelförmige (rechte obere Ecke) bzw. längliche Ausläufer radial in die Ebene erstrecken. Die Mitte eines Kraters wird jeweils von einer hellen, scheinbar ebenen Fläche gebildet, die mehrere unregelmäßige Risse oder Öffnungen aufweist. Bei Abb. 78a handelt es sich um die Darstellung von rekristallisiertem Aluminium.

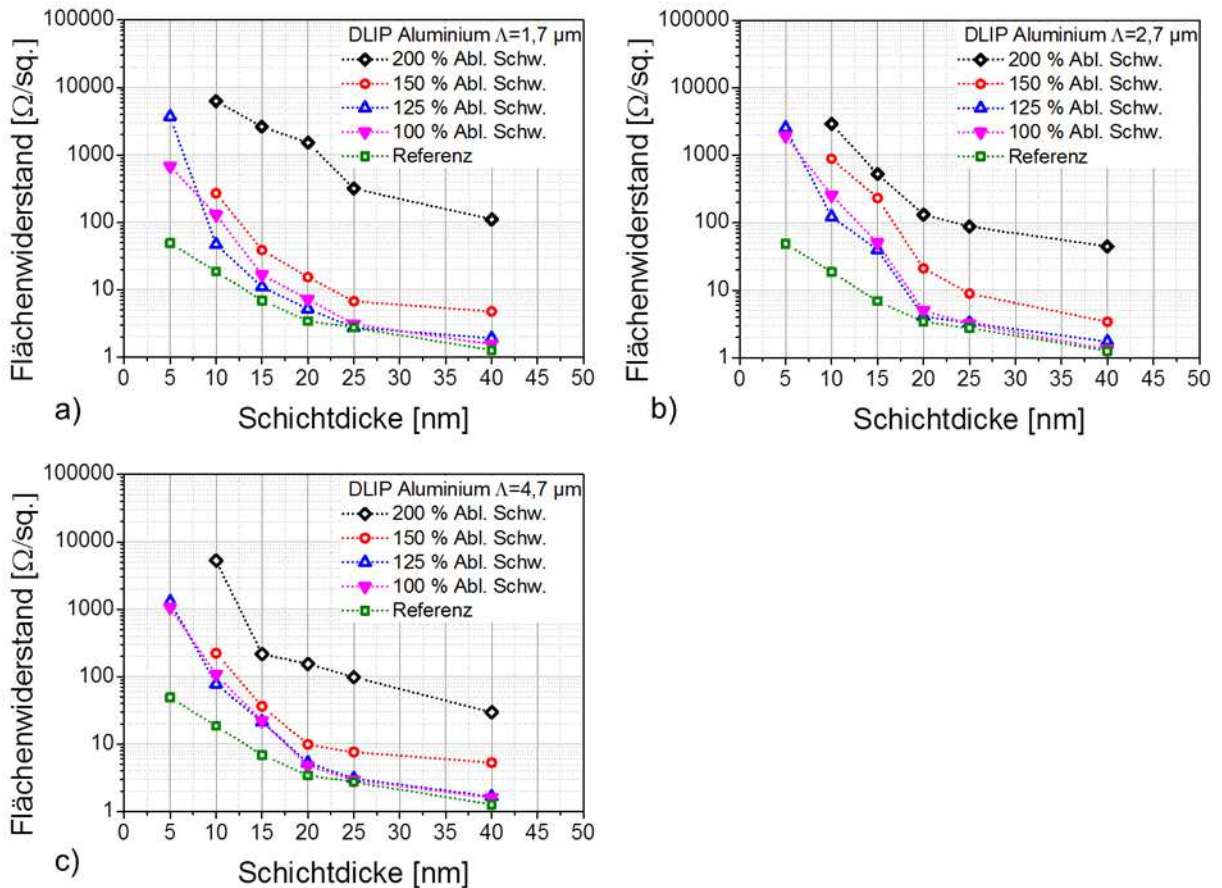


Abb. 77 Widerstandsmesswerte von Aluminiumdünnschichten, a)  $\Lambda=1,7 \mu\text{m}$ , b)  $\Lambda=2,7 \mu\text{m}$ , c)  $\Lambda=4,7 \mu\text{m}$ , aufgetragen über der Schichtstärke. Ähnlich wie bei der Annealing-Versuchsreihe liegen niedrige und moderate Fluenzen dicht beieinander, während die Maximalfluenz zu einem starken Widerstandsanstieg führt. Die geringsten Abweichungen von den Referenzwerten sind im Bereich zwischen 20 und 40 nm Schichtdicke bei Fluenzen bis 150 % AS zu beobachten

Durch die niedrige Fluenz wird das Material angeschmolzen, jedoch nicht abgetragen. Während seiner Erkaltungsphase kristallisiert es zu den länglichen, nadelförmigen Strukturen, die von den Kraterzentren ausgehen. Dabei kommt es auch Spannungen und kurzzeitigen Flüssen im Material, die sich in den erwähnten Rissen und Öffnungen innerhalb der sonst glatten Krateroberfläche widerspiegeln. Auch leichte Wellungen werden beiderseits des zentralen Maximums sichtbar. Hierbei handelt es sich um das Resultat von lateral wirkenden Spannungen, die durch Materialausdehnung aufgrund der ungleichmäßigen Schichterwärmung verursacht werden. Die Gebiete zwischen den Maxima zeigen deutliche Spuren von Oberflächenrauheit und bieten allgemein ein von den Kraterzonen verschiedenes Bild. Es kann also davon ausgegangen werden, dass sich die Kristallisationsvorgänge auf die unmittelbare Umgebung der Ablationskrater beschränken und die restliche Elektrodenfläche teilweise oder völlig unbeeinflusst davon bleibt.

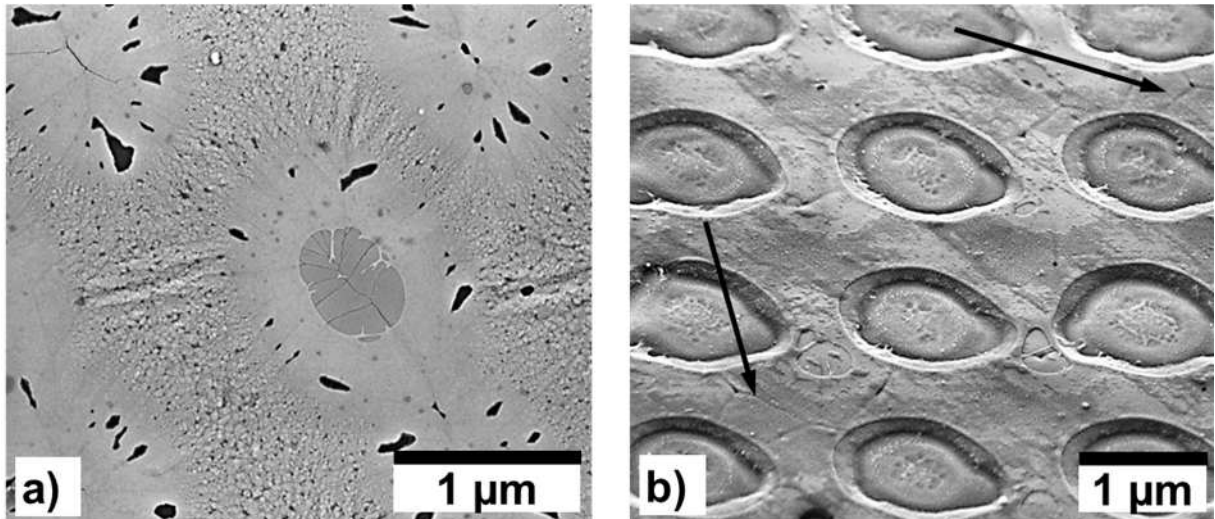


Abb. 78 REM-Aufnahmen einer 20 nm dicken Aluminiumschicht a) nach DLIP-Strukturierung mit Fluenz nahe dem Ablationsschwellwert und b) nach DLIP-Strukturierung mit  $\Phi=150$  % AS. In a) ist die beginnende, vom Zentrum der Maxima ausgehende Rekristallisation deutlich sichtbar. Die umliegenden, nicht durch Wärme beeinflussten Bereiche zeigen noch immer die amorph anmutende Polystruktur aus Körnern, deren Durchmesser im unteren Nanometerbereich liegt. Die glatten Bereiche zwischen den Löchern in b) lassen auf eine abgeschlossene Kristallneubildung in der gesamten Schicht schließen. Die Größe der neugebildeten Körner liegt im Bereich zwischen 500 nm und 1,5 μm. Korngrenzen werden vereinzelt sichtbar und sind im Bild an ausgewählten Stellen mit schwarzen Pfeilen hervorgehoben.

Dieser Umstand erklärt die Widerstandsverläufe aus Abb. 77. Durch die Bildung großer metallischer Kristalle existieren weniger interkristalline Grenzen und es erhöht sich die Leitfähigkeit in der Aluminiumschicht. Der Vorgang funktioniert für die kleinste der drei Strukturperioden mit der höchsten Effizienz, weil hier die Fläche der thermisch unbeeinflussten Zonen ein Minimum erreicht. Folglich können sehr große Bereiche vom Rekristallisationsprozess erfasst werden. Da die Wärme per Konduktionsvorgang von den Einflusszonen der Interferenzmaxima hin zu den Zwischenbereichen der Minima gelangt, werden mit zunehmender Strukturperiode die rekristallisierten Anteile der Gesamtoberfläche immer kleiner. In Kombination mit der niedriger werdenden Wärmeleitfähigkeit bei abnehmender Schichtdicke liegt hierin die Ursache für den sprunghaften Anstieg des Flächenwiderstandes bei  $\delta=15$  nm begründet. Das Annealing-Diagramm in Abb. 30c zeigt für die nächstliegende Fluenz  $\Phi=90$  % AS ein nahezu gleiches Verhalten wie für  $\Phi=100$  % AS in Abb. 77, abgesehen vom sprunghaften Anstieg des Widerstandes bei  $\delta=15$  nm, da dieser auch mit dem Materialabtrag in Verbindung steht.

Die unterschiedlich kontrastierten Bezirke in Abb. 78b bezeichnen die Gebiete, in denen Schmelzflüsse unterschiedlicher Richtungen zusammengestoßen und in verschiedener Orientierung kristallisiert sind. Die Glattheit der gesamten Oberfläche zeigt, dass es keine Zone

gegeben haben kann, die nicht dem thermischen Einfluss ausgesetzt war. Von der ursprünglichen Oberflächenrauigkeit, die noch in Abb. 78b zwischen den Kratern beobachtet werden kann, ist in Abb. 78a nichts mehr festzustellen. Somit wurde das gesamte Metallgitter von der Rekristallisation erfasst, und die gesamte Struktur hat die glatte Oberfläche erhalten, die schon in unmittelbarer Nähe der Interferenzmaxima (Abb. 78a) auftritt.

Bei der Charakterisierung der elektrischen Eigenschaften von Chromschichten können qualitative Ähnlichkeiten mit Aluminiumelektroden festgestellt werden; Abb. 80a zeigt beispielhaft die Auftragung des Schichtwiderstandes von DLIP-strukturierten Chromdünnschichten bei  $\Lambda=2,7\text{ }\mu\text{m}$ . In Abb. 80b ist ergänzend dazu die REM-Aufnahme einer 20 nm starken Chromschicht mit dieser Strukturperiode zu sehen. Wie bereits weiter oben für Aluminium konstatiert, bewegen sich die Messwerte der Flächenwiderstände über alle Schichtdicken hinweg in relativer Nähe zu den unstrukturierten Referenzproben. Einzige Ausnahme hiervon bildet die Serie der mit der Maximalintensität ( $\Phi=200\text{ }\%$  AS) bestrahlten Substrate, für die ein deutlicher Widerstandsanstieg verzeichnet werden kann. Ein weiterer Unterschied zu allen anderen untersuchten Materialien besteht in der von vornherein wesentlich geringeren elektrischen Leitfähigkeit von Chrom. Die REM-Aufnahme in Abb. 79b lässt unregelmäßig oval geformte weiße Ränder im Umfeld der Ablationszonen erkennen. Diese zeigen sich insbesondere bei unvollständig ausgebildeten Löchern und bezeichnen die direkte Wärmeinflusszone von Interferenzmaxima.

Die kleine Differenz der Widerstände sowohl hinsichtlich unterschiedlicher Fluenzen als auch in Bezug auf die Referenzmessungen legt nahe, dass auch bei den Chromschichten ein Rekristallisationsvorgang gewirkt haben muss. Den letztendlichen Beweis für diese These liefert die elektronenmikroskopische Ausnahme (Abb. 80b), in welcher neben den Einflusszonen der Interferenzmaxima die gleiche Art der Oberflächenmodifikation sichtbar wird wie auch in Abb. 78b. Die noch enger beieinander liegenden Messwerte von Chrom zeigen, dass für dieses Metall das energiebezogene Prozessfenster noch breiter ist als bei Aluminium.

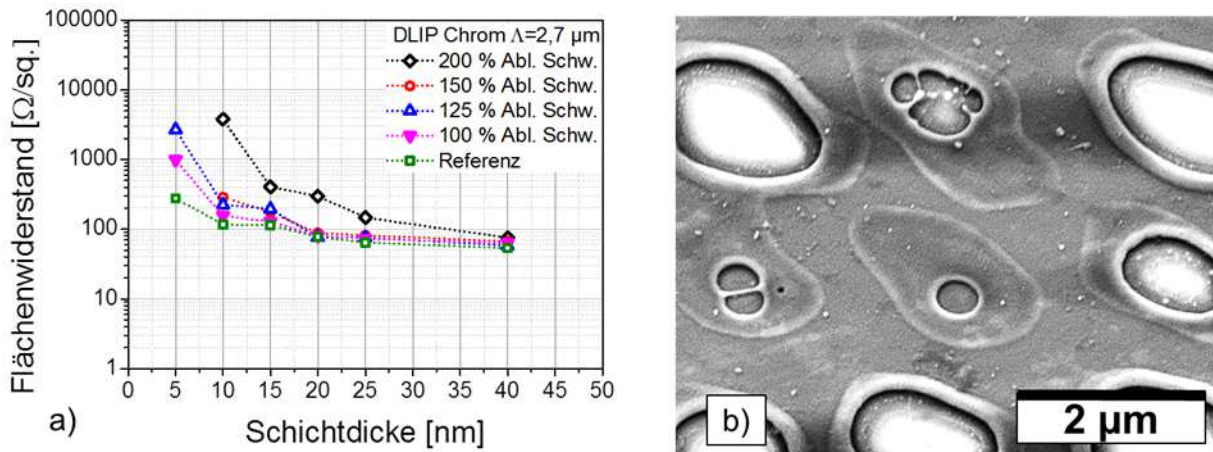


Abb. 79 Auftragung des Flächenwiderstands von Chromdünnschichten über der Filmstärke bei einer Strukturperiode von  $2,7 \mu\text{m}$  (a). Auf der rechten Seite ist eine zugehörige REM-Aufnahme bei  $\Phi=125 \%$  AS zu sehen (b). Obwohl die Chromelektroden bereits im unstrukturierten Zustand einen relativ hohen Schichtwiderstand aufwiesen (vgl. Referenzwerte), trat bei der Applikation von Laserpulsen im Fluenzbereich bis  $150 \%$  AS zwischen  $\delta=10\text{--}40 \text{ nm}$  keine nennenswerte Änderung der elektrischen Eigenschaften ein. Dies ist wiederum mit einem ausgeprägten Rekristallisationsverhalten zu begründen, wie es in b) anhand der koronaartigen, hellen Erscheinungen zwischen den Löchern beobachtet werden kann.

### Auswertung der elektrischen Eigenschaften für ps-Experimente

Alle gemessenen Flächenwiderstände der mit Pikosekunden-Pulsen strukturierten Elektroden wurden aus Übersichts- und Vergleichbarkeitsgründen in einem gemeinsamen Diagramm zusammengefasst (Abb. 80). Bei den Aluminiumschichten zeigt sich für beide Filmstärken eine deutliche Widerstandszunahme bereits durch die Applikation der niedrigsten Fluenzstufe ( $\Phi=100 \%$  AS). Die Spreizung der Werte für die beiden nachfolgend höheren Stufen liegt ebenfalls im Bereich einer ganzen Größenordnung. Für  $\Phi=150 \%$  AS lässt sich ein Flächenwiderstand von  $\approx 1020 \Omega/\text{sq}$  ablesen. Bei Kupfer fallen die Widerstandserhöhungen deutlich kleiner aus, was sich bereits bei  $\Phi=100 \%$  AS bemerkbar macht. Hatte hier der Unterschied zur Referenz bei  $20 \text{ nm}$  Aluminium noch einen Faktor von  $\approx 12$  ausgemacht, lag die Steigerung des Flächenwiderstandes für die Kupferschicht lediglich bei Faktor von  $\approx 4$ , was einer Zunahme von rund  $400 \%$  entspricht. Der höchste für Kupfer erreichte Widerstandswert lag bei  $R_A=233,6 \Omega/\text{sq}$ . Die Silberschichten zeigten von allen untersuchten Metallen die kleinste Spreizung des Flächenwiderstands in Bezug auf die jeweilige Fluenzstufe. Die Bestrahlung mit der höchsten Intensität von  $\Phi=150 \%$  AS hat einen Schichtwiderstandsanstieg auf  $R_A=54,3 \Omega/\text{sq}$  zur Folge.



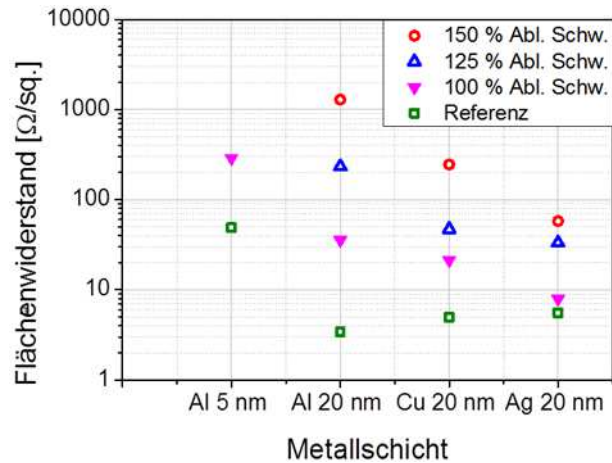


Abb. 80 Flächenwiderstände der ps-strukturierten Dünnschichtelektroden; Die geringste Spreizung weisen die Silberschichten auf, gefolgt von Kupfer und Aluminium. Die hohen Widerstandswerte von Aluminium lassen sich auf ein weitgehendes Ausbleiben von Rekristallisation wegen der geringen Pulsdauer von 35 ps zurückführen. Dadurch sind Kupfer und Silber aufgrund ihrer sehr hohen elektrischen Leitfähigkeiten gegenüber Aluminium im Vorteil.

Wie in den REM-Aufnahmen von Abb. 58a, b und anhand der AFM-Scans aus Abb. 57a, b zu erkennen ist, werden die Zonen der Interferenzminima nicht bzw. nur geringfügig thermisch modifiziert. In diesen Bildern sind kleine Mengen von Restschmelze zu erkennen. All dies weist daraufhin, dass die Ablation im unmittelbaren Umfeld der Maxima stattgefunden hat. Der Effekt begründet sich durch die um Faktor 175 kürzere Pulsdauer in Verbindung mit der im Vergleich zu Kupfer und Silber geringeren Wärmeleitfähigkeit von Aluminium. Die eingekoppelte Laserenergie hierdurch über kurze Strecken lateral in der Schicht weitergeführt. Eine Rekristallisation der die Löcher verbindenden Metallstege, wie sie bei der Strukturierung mit ns-Pulsen nachgewiesen werden konnte, bleibt aus. Da mit wachsender Fluenz die Durchmesser der Ablationskrater zunehmen, steigt folglich auch der Schichtwiderstand.

Kupfer zeigt bei der ps-Strukturierung kleine bzw. unvollständig ausgebildete Löcher für geringe Fluenzen und ovale, scharf umrandete Ablationszonen im höheren Fluenzbereich (vgl. Abb. 47). Es sind unregelmäßige Verteilungen von Restschmelze in Kraterandnähe zu erkennen. In den REM-Aufnahmen zeigen sich bei höheren Fluenzen leicht dunkel kontrastierete Gebiete rings um die Abtragszonen. Diese Beobachtungen lassen auf eine teilweise Rekristallisation schließen. Niedrige Pulsintensitäten haben größere Schmelzspritzer im Umfeld der Krater zur Folge (Abb. 47a, b). Durch diese Deposition geschmolzenen Materials im Bereich der Interferenzminima erfolgt eine kurzzeitige Aufheizung der darunter liegenden Kupferschicht, was wiederum Kristallbildungsvorgänge begünstigt. Bei höheren Fluenzen wird die Schmelze mit stärkerem Druck von der Oberfläche weggeschleudert, so dass es nicht

zum Niederschlag kommen kann. Allerdings ist die eingesetzte Laserintensität jetzt hoch genug, um eine flächige Erwärmung rund um die Kraterzone zu bewirken. Beide beschriebenen Effekte haben jedoch keine ausreichende Wirkung, um die mit dem Materialabtrag einhergehende Erhöhung des Flächenwiderstandes signifikant zu kompensieren.

Silber erfährt durch die ps-Bearbeitung einen definierten Materialabtrag mit geringer aber regelmäßiger Bildung Randschmelzen und einem um  $\approx 30\%$  größeren Verhältnis von Loch- zu Gesamtfläche (vgl. Abb. 36a, b). Aufgrund dieser Tatsache wäre gegenüber Kupfer die Messung von geringeren Leitfähigkeiten zu erwarten, da größere Löcher ein kleineres Leiterbahnvolumen bedingen. Da das Gegenteil der Fall ist und die Widerstandswerte der strukturierten Silberschichten für gleiche Parameter unterhalb derer von Kupferelektroden liegen, muss eine Rekristallisation stattgefunden haben. Bei der Betrachtung von Abb. 36b fällt auf, dass es zwischen den ablatierten Bereichen vermehrt zur Bildung von kleineren unregelmäßigen Rissen kommt (dunkle bis schwarze Färbung). In der unstrukturierten Referenzschicht (Abb. 36c) sind diese Wärmerisse nicht zu sehen, es muss sich also um eine Folge thermischer Modifikation handeln, welche die gesamten, zwischen den Maxima befindliche Flächen erfasst. Eine solch intensive und weitreichende Durchwärmung der Metallschicht konnte bei Kupfer nicht nachgewiesen werden. Die Entstehung von Risse bzw. Löchern außerhalb der Maxima-Zonen steht in Verbindung mit großen Temperaturgradienten und Temperaturen oberhalb des Materialschmelzpunktes. Dies sind ideale Voraussetzungen für die Neubildung von Kristalliten. Als Hauptgrund für die stärkere Rekristallisationsneigung gegenüber Kupfer ist die um  $\approx 12,5\%$  höhere Wärmeleitfähigkeit von Silber anzuführen [FAL96; MAT15].

#### 4.7.2 Schichtwiderstand DLIP-strukturierter Vielschicht-Elektroden

Die Ergebnisse der Schichtwiderstandsmessungen der Multilayer-Elektroden sind in Tabelle 4 zusammengefasst. Beide Schichtsysteme reagieren auf die Exposition zu einem einzelnen Laserpuls mit einem deutlichen Widerstandsrückgang. Der zweite Puls führt bei CrAg-Substraten zu einem weiteren leichten Absinken des Oberflächenwiderstandes, während für AlAg-Elektroden eine Zunahme um rund  $11,5\%$  im Vergleich zur unstrukturierten Referenzelektrode gemessen werden konnte. Die Applikation dreier Pulse in Folge hatte bei beiden Proben ein Ansteigen des Oberflächenwiderstandes über den Wert von  $1\text{ M}\Omega$  hinaus zum Ergebnis. Die verschieden hohen Widerstände der Referenzelektroden erklären sich durch die Verwendung von unterschiedlichen Mittelschichtmaterialien (Chrom bzw. Aluminium) bei



varianten Schichtdicken (1 bzw. 3 nm). Der Rückgang des Schichtwiderstands kann, wie bereits weiter oben bei den Monoschicht-Elektroden für Aluminium geschehen, mit einem Rekristallisationsvorgang im Schichtsystem erklärt werden.

Tabelle 4 Zusammenfassung der Schichtwiderstände der DLIP-strukturierten Multilayer-Elektroden.

<b>Pulsanzahl</b>	<b>CrAg-Substrate</b>	<b>AlAg-Substrate</b>
1	5,1 $\Omega$	5,1 $\Omega$
2	4,8 $\Omega$	9,7 $\Omega$
3	>1 M $\Omega$	>1 M $\Omega$
Referenz	15,1 $\Omega$	8,7 $\Omega$

In der REM-Aufnahme Abb. 83 zeigen sich diese Neubildungen von Kristalliten in einem Bereich, der mit sehr niedriger Intensität ( $\approx 98$  % AS) bestrahlt wurde. Es ist deutlich zu erkennen, dass sich in den an die Maxima angrenzenden Bereichen die unveränderte Oberflächenstruktur noch aus nanokristallinen Partikeln zusammensetzt, während direkt im Zentrum der Lasereinflusszonen radial nach außen verlaufende, längliche Kristalle zu sehen sind, deren Abmessungen um ein Vielfaches über denen der Nanokristallite liegen.

Der starke Widerstandsanstieg bei hoher Pulsanzahl ist mit einer Beschädigung der Mikrostrukturierung zu erklären, wie sie in den REM-Bildern der Abb. 82 gezeigt wird. Mit jedem Laserpuls wird Material abgetragen, was zu einem Schrumpfen der metallischen Stege (also des Gitters selbst) führt. Ab einer gewissen Pulsanzahl setzt eine Zerstörung dieser interstitiellen Strukturen ein, wodurch es zu Unterbrechungen der elektrisch leitenden Verbindungen kommt. In Abb. 82 sind Beispiele für solche kollabierten Gitter zu sehen. Im Extremfall (Abb. 82a) wird die gesamte Metallschicht ablatiert und es verbleibt das Glassubstrat mit dem Adhäsionsvermittler (hier  $\text{MoO}_3$ ). Die schattenartigen Strukturen in Abb. 82a sind Abbildungen des Interferenzmusters auf ebendiesem Haftvermittler. Abb. 82b zeigt die Vergrößerung eines einzelnen Loches im Multischichtsystem.

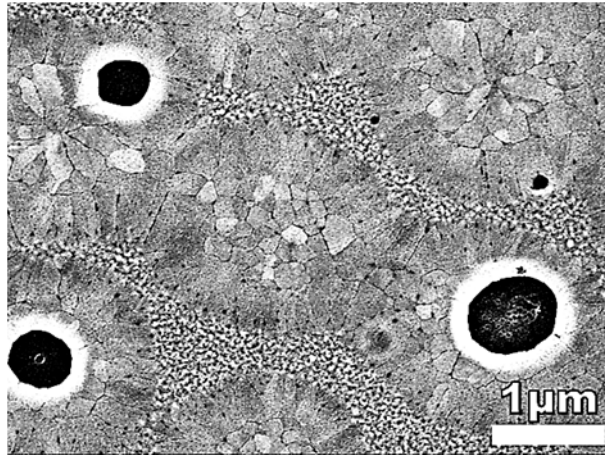


Abb. 81 REM-Bild einer unterhalb des Ablationsschwellwertes DLIP-strukturierten AlAg-Elektrode mit  $\Lambda=2,5 \mu\text{m}$ . Sehr deutlich sieht man anhand dieser Aufnahme die Rekristallisation des Metalls in Abhängigkeit von der Intensität der Lasereinstrahlung belegen. Eine Kornbildung erfolgte stets in Bereichen großer Fluenz. Die Randbereiche zwischen den Löchern lassen noch die ursprüngliche unmodifizierte Oberfläche mit (sub-)nanokristalliner Körnerstruktur erkennen.

Die Randbereiche wurden an mehreren Stellen durchtrennt, so dass kein Stromfluss mehr stattfinden kann. Ein solcher Grad an Gitterfehlern kann durch Vernetzung nicht mehr ausgeglichen werden, es kommt folglich zum Versagen der Elektrode, welcher mit einem extremen Anstieg des Oberflächenwiderstandes einhergeht.

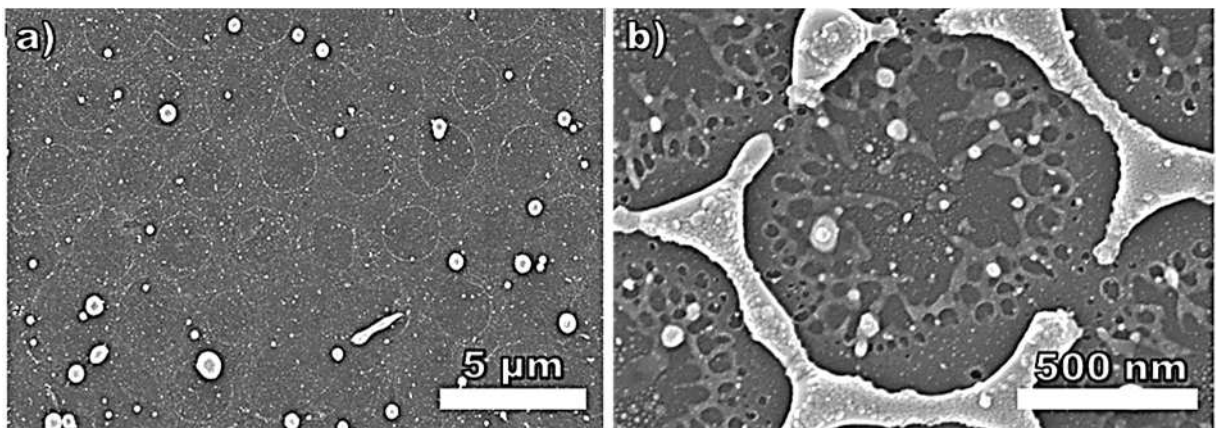


Abb. 82 REM Aufnahmen von Silberdünnschichtsystemen, DLIP-strukturiert mit  $\Lambda= 2,5 \mu\text{m}$  bei einer Schichtstärke von  $\delta=20 \text{ nm}$ ; Bild a) zeigt eine Übersichtsaufnahme, in der die großflächige Zerstörung der Mikrostrukturen bereits zu erkennen ist. In Teil b) ist die Vergrößerung eines Loches abgebildet. Deutlich zu sehen sind die an mehreren Stellen durchbrochene metallische Randstege sowie einige Schmelzpartikel.

## 5 ZUSAMMENFASSUNG

Zielsetzung der vorliegenden Arbeit war es zu zeigen, dass mittels Laser strukturierte metallische Dünnschichten eine preiswerte, nachhaltige und effiziente Alternative zu den momentan weit verbreiteten aber teuren Indiumzinnoxid-Elektroden darstellen können.

Von den vier untersuchten Metallen, die als Mono-Dünnschicht auf Glassubstrat abgeschieden wurden, zeigte Chrom zwar die höchste Schichthaftung, jedoch erwies es sich auch als das Material mit der geringsten elektrischen Leitfähigkeit. Bereits im unstrukturierten Ausgangszustand wurden bei allen Chromelektroden Flächenwiderstände  $\geq 80 \text{ } \Omega/\text{sq}$  gemessen. Aufgrund ausgeprägter Rekristallisationseigenschaften sank die Leitfähigkeit im Zuge der Laserbearbeitung für Fluenzen unterhalb von  $200 \text{ } \text{J}/\text{cm}^2$  und oberhalb von  $\delta=10 \text{ nm}$  zwar in nicht relevanter Weise ab. Allerdings erreichte die totale Transmission lediglich Spitzenwerte von maximal 41 % im nutzbaren Schichtdickenbereich oberhalb von 5 nm. Durch die nahezu fehlerfreie Strukturausbildung konnten mit den Chromschichten Haze-Werte von bis zu 65 % erzielt werden. Dieses Metall wurde ausschließlich für ns-Experimente verwendet.

Silberdünnschichten erwiesen sich in allen ns-Ablationsversuchen als unstrukturierbar. Die gesamte Schicht wurde bei Wechselwirkung mit dem Interferenzfeld aufgeschmolzen und teilweise abgelöst oder in fest am Glas haftende Schmelzpartikel von 250–600 nm Durchmesser überführt. Eine Leitfähigkeit dieser Schichten war nicht mehr messbar. Sowohl Haze als auch Transmissionseigenschaften entsprachen weitgehend den unstrukturierten Referenzkörpern oder wiesen unbedeutende Eigenschaftsveränderungen auf.

Die Ergebnisse der ps-Experimente an Silberdünnschichten hingegen zeigten ein differenziertes Bild. Auf allen Proben war ein ausgeprägtes Lochmuster hoher Qualität zu erkennen, dessen Füllfaktor sowie alle übrigen Eigenschaften in Abhängigkeit der eingesetzten Laserfluenz standen. Es konnten Flächenwiderstände zwischen  $8\text{--}65 \text{ } \Omega/\text{sq}$  und Gesamttransmissionswerte bis zu 55 % und Beugungseffizienzen von maximal 32 % verzeichnet werden.

Zum allgemeinen Verständnis der Ablationsmechanik wurde mit Hilfe von FEM-Vergleichsmodellierungen und anhand der in AFM- bzw. REM-Scans erkennbaren Spezifika ein allgemeines Modell des Materialabtrags an dünnen Silberschichten beim Einsatz von ps-Pulsen erstellt.

Die ns-basierten DLIP-Experimente an Kupferdünnschichten hatten für die kleinste Strukturperiode  $\Lambda=1,7\text{ }\mu\text{m}$  stets flächige Delaminationen der Kupferbeschichtung zur Folge. Um eine befriedigende Erklärung für diesen Effekt zu erhalten, wurde mit den gleichen Mitteln wie bereits für die ps-strukturierten Silberelektroden ein Modell der Ablationsmechanik entworfen.

Die Erzeugung von Strukturen mit  $\Lambda>1,7\text{ }\mu\text{m}$  war möglich, und Texturqualität nahm mit steigender Strukturperiode zu. Weder Schicht-Delamination noch ungewöhnliche Fehlausbildungen des Musters waren zu beobachten. Hervorzuheben ist das Auftreten verhältnismäßig große Mengen an kugelförmig erstarrter Restschmelze. Wegen des bei diesen Untersuchungen geringen erreichten Füllfaktors verblieb die Gesamttransmission auf relativ niedrigem Niveau mit einem Spitzenwert von rund 50 %. Der Haze erlangte ein Maximalbetrag von  $\approx 42\text{ }\%$ .

Die Experimente mit ps-Pulsen an Kupferdünnschichten hatten im Resultat sehr große Ähnlichkeit zu den Versuchen mit Silberelektroden. Die beiden hauptsächlichen Unterschiede bestanden in der größeren Menge an zurückgebliebenen Restschmelzen sowie in den größeren Füllfaktoren, die gleichzeitig zu einer gegenüber den Silberelektroden erhöhten Transmission ( $T_{\text{max}}\approx 82\text{ }\%$ ) führten. Der Haze-Wert sank unter dem Einfluss der geringfügig unregelmäßigeren Strukturausbildung und wegen der erwähnten Schmelzpartikel allerdings um rund 10 % im Vergleich zu den Silberschichten.

Die ns-basierte Strukturierung von Aluminiumschichten resultierte für alle untersuchten Parameter in fehlerfreien lochartigen Strukturen mit außerordentlich hohen Aspektverhältnissen zwischen 0,02–0,06. Die metallischen Filme zeichneten sich nach der Laserbehandlung durch ihre glatte Oberflächencharakteristik und ihre gleichmäßige Struktur aus. Schmelzspritzer oder Restpartikel bildeten sich in Ausnahmefällen. Aufgrund der hohen Aspektverhältnisse konnten für den überwiegenden Teil der DLIP-strukturierten Aluminiumdünnschichten hohe Haze-Werte von bis zu 82 % gemessen werden. Die maximale Gesamttransmission beschränkte sich auf rund 61 %. Dieses Ergebnis ist auf eine größtenteils konvektionsgetriebene Ablationsdynamik zurückzuführen, wobei nicht unerhebliche Mengen an Schmelze zu hohen Kraterändern aufgetürmt werden, die eine höhere optische Durchlässigkeit verhindern. Durch das Wirken starker Rekristallisationseffekte wurde ein Anstieg des Flächenwiderstands trotz Materialablation weitgehend unterdrückt. Für einen Großteil

der ns-strukturierten Aluminiumsubstrate konnte somit die Grenze von  $100 \Omega/\text{sq}$  deutlich unterschritten werden.

Bei der ps-Strukturierung zeigte sich ein verändertes Ablationsverhalten der Aluminiumfilme. Die Oberflächen verloren ihren glatten Charakter und zeigten wellenartige, von Partikeln geprägte Strukturen im Umfeld der Ablationskrater. Die Durchmesser der Wärmeeinflusszonen im Umfeld der Interferenzmaxima sanken, während die Ausprägung der Löcher eine längliche bis ovale Form annahm. Trotz dieser Unterschiede zählen die mit ps-Pulsen bearbeiteten Aluminiumelektroden zu den vielversprechendsten Substraten, die im Zuge der vorliegenden Dissertation hergestellt wurden.

Die DLIP der Multilayer-Elektroden führte mit jedem der angewandten Parameter zu einer Steigerung der optischen Transmission. Es wurde eine maximale Lichtdurchlässigkeit von rund 60 % gemessen. Die Exposition der Schichten zu mehr als zwei Laser-Einzelpuls bewirkte für beide Elektrodenarten die Zerstörung des leitfähigen Metallgitters. Durch die Belichtung mit einem Puls konnte sowohl die Schicht strukturiert als auch ihre Leitfähigkeit im Vergleich zum unbehandelten Ausgangssubstrat erhöht werden. Die dafür verantwortliche Neubildung der metallischen Kristallstruktur im Dünnschichtfilm konnte mit Hilfe von REM-Untersuchungen visualisiert und analysiert werden.

Der Experimentalteil dieser Arbeit umfasst die Untersuchung von insgesamt 132 metallbedampfte Dünnschichtsubstraten. Unter Einbeziehung aller applizierten Laserparameter konnten 576 verschiedenartige Oberflächen charakterisiert werden. Bei der dadurch zustande gekommenen Vielzahl an Resultaten war die Qualität des Gesamtergebnisses schwer zu überblicken. Zur Vereinfachung der Auswertung wurden die Analyseresultate der für den technischen Einsatz am geeignetsten erscheinenden Substrate in einem dreidimensionalen Diagramm zusammengefasst (siehe Abb. 83). Dabei gingen die Messwerte aller jener Probenplättchen ein, für die ein höherer Anteil als 35 % an der Gesamttransmission nachgewiesen werden konnte *und* deren Flächenwiderstand niedriger lag als  $250 \Omega/\text{sq}$ .

Die violette Fläche im linken Diagrammteil markiert das Gebiet, welches bezüglich Flächenwiderstand und Lichttransmission von handelsüblichen ITO-Schichten abgedeckt werden kann [GHO13; BON11; WAS98; PAG08; MIK04; ALK09; PAG08]. Substrate, deren Analyseergebnisse innerhalb bzw. oberhalb dieser Fläche liegen, können als direkte Alternativen zu Indium basierten, transparenten Elektroden angesehen werden.

Wie abzulesen ist, bilden die Aluminiumsubstrate mit insgesamt 11 Vertretern die größte Gruppe in diesem Effizienzdiagramm. Nahezu alle mit ns-Pulsen strukturierten Al-Proben weisen hohe Beugungseffizienz auf, allerdings sinkt die Lichtdurchlässigkeit mit steigender Leitfähigkeit. Lediglich die mit  $\Lambda=2,7\text{ }\mu\text{m}$  strukturierte 20 nm Al-Dünnschicht befindet sich mit ihren Parametern nahe des violetten Sollbereichs. Die Vermessung der Multilayer-Elektroden ergab zwar sehr kleine Flächenwiderstände, allerdings konnten ihre Oberflächenstrukturen nur vergleichsweise niedrigen Haze erzeugen und ihre optische Transparenz ist mit 36–40 % relativ gering. Gleiches gilt für ns-strukturierte Kupfer- und Silberproben. Innerhalb des Sollbereichs befinden sich sowohl Kupfer- als auch Aluminiumproben, beide ps-bearbeitet mit einer Strukturperiode von  $2,0\text{ }\mu\text{m}$ . Der Flächenwiderstand beider Proben liegt deutlich unterhalb von  $50\text{ }\Omega/\text{sq}$  der Haze bewegt sich zwischen 27–35 %. Mit rund 80 % totaler Transmission erreicht die ps-strukturierte Kupferdünnschicht den Maximalwert in der gesamten Versuchsserie. Die mit Chrom beschichteten Substrate fanden aufgrund ihrer von vornherein hohen Flächenwiderstände keinen Eingang in das finale Diagramm.

Im Ergebnis der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, dass die Qualität der Oberflächenstrukturen und deren optische Eigenschaften sehr stark von der Kombination aus Laserpulslänge, Dimension der Strukturperiode, eingesetzter Intensität und Materialauswahl abhängen. Darüber hinaus spielen, hinsichtlich der elektrischen Eigenschaften, Filmdicke und eingesetzter Beschichtungswerkstoff eine wichtige Rolle. Zur Erzeugung effektiver Elektroden müssen all diese Parameter sorgfältig miteinander abgestimmt werden. Das zur Verfügung stehende Prozessfenster wird zwar durch die aufgeführte Vielzahl an Einflussfaktoren beschränkt, es verbleibt aber in einem technologisch beherrschbaren Bereich und ist breit genug für vielfältige industrielle Anwendungsfälle.

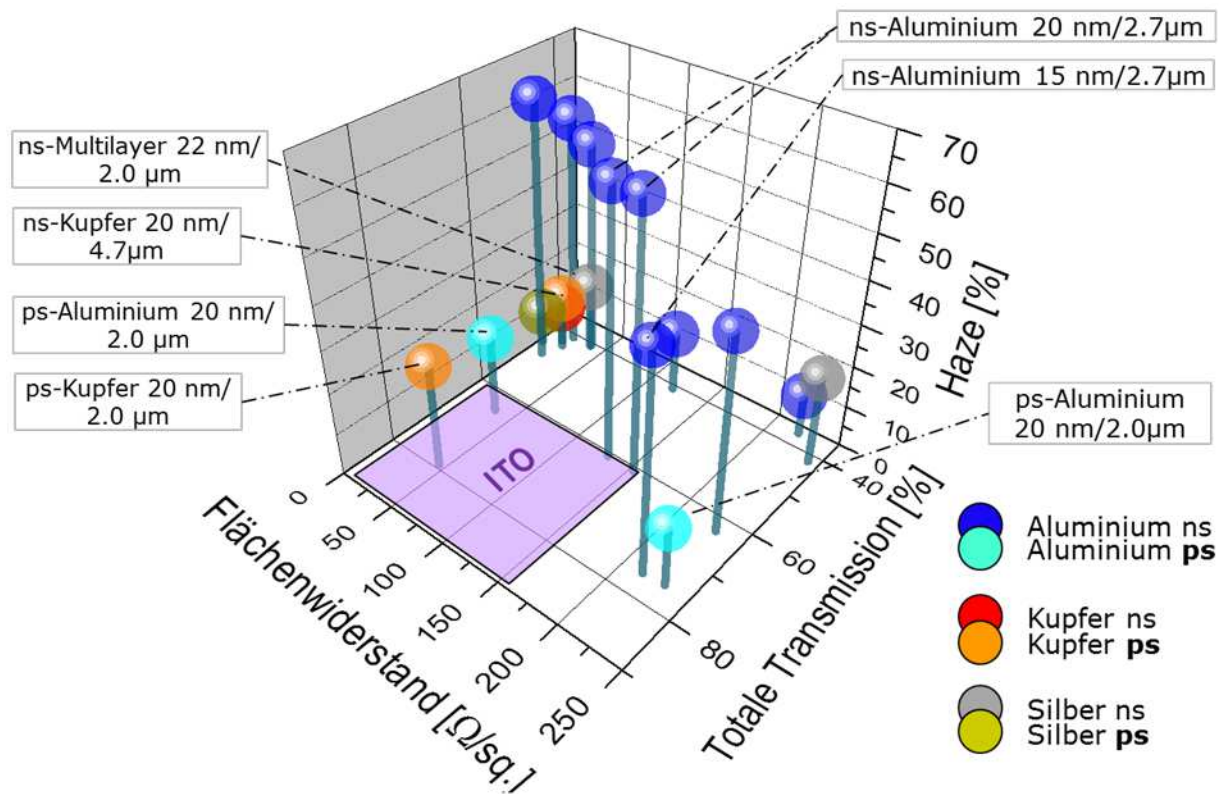


Abb. 83 Diagramm zur Gesamtauswertung aller durchgeführten Strukturierungsversuche. Die aufgetragenen Messpunkte repräsentieren eine Auswahl der für technische Anwendungen geeignetsten Dünnschichten. Das violette ITO-Feld zeigt den Bereich von Transparenz und Leitfähigkeit, in dem die Parameter indiumbasierter Dünnschichtelektroden rangieren.



## 6 AUSBLICK

Um Effizienz und Einsatzfähigkeit metallischer Dünnschichtelektroden zu erhöhen, sollten in weiterführenden Experimenten adhäsionsverstärkende Schichten zwischen Substrat und Metallfilm eingesetzt werden. Dadurch kann die Filmhaftung erhöht werden, was sowohl Vorteile für den Strukturierungsvorgang selbst als auch für die mechanische Belastbarkeit der Elektroden mit sich bringt. Insbesondere gilt das für Silber- und Kupferschichten. Adhäsionsschichten sind in der Lage, Delaminationseffekte weitgehend zu unterbinden und laterale Spannungen innerhalb der Dünnschicht in einem gewissen Maß auszugleichen.

Die Strukturierung mittels kürzerer Wellenlängen bietet eine Möglichkeit zur Erzeugung kleinerer Strukturperioden. Zudem ist es denkbar, die DLIP-Konfiguration in der Art zu modifizieren, dass jeder Teilstrahl entlang der Kante eines Tetraeders verläuft. Somit würde anstatt des quadratischen Lochrasters eine hexagonale Struktur mit höchstem Füllfaktor entstehen [CON99]. Ebenfalls von Interesse ist die weitere Untersuchung der Multischichtsysteme hinsichtlich des Ablationsverhaltens mit ps-Pulsen.

Hinsichtlich der zusammengefassten Ergebnisse im Diagramm aus Abb. 83 erscheint es sinnvoll, weitere Versuche mit Aluminiumelektroden durchzuführen. Dabei sollten Pulsdauern aus dem Intervall  $35 \leq t_p \leq 6000$  ps gewählt werden, um herauszufinden, ob die mit ps-Pulsen erzielten positiven Struktureigenschaften (hohe Transmission und geringer Schichtwiderstand) sich den durch ns-Strukturierung erzielten hohen Haze-Werten kombinieren lassen.

Aufgrund der bisher gewonnenen Erkenntnisse können Schichtstärken von 40 nm aus weiteren Analysen ausgeschlossen werden, da die hiermit erreichten Werte für die optische Transparenz sich als durchweg zu niedrig für die technische Realisation einer Dünnschichtelektrode erwiesen haben. Durch eine Charakterisierung des Einflusses aller technischen Parameter sowie der Materialeigenschaften kann die quantitative Beschreibung des Prozessfensters erfolgen. Mit diesem Wissen wird es möglich sein, den Beleg für die industrielle Umsetzbarkeit einer großflächigen Bearbeitung im Rolle-zu-Rolle-Verfahren zu erbringen und mikrostrukturierte metallische Dünnschichten als effiziente und preiswerte Alternative zu transparenten ITO-Elektroden am Markt einzuführen.

## 7 LITERATURVERZEICHNIS

- [AGU03] Agura, H.; Suzuki, A.; Matsushita, T.; Low resistivity transparent conducting Al-doped ZnO films prepared by pulsed laser deposition, in: *Thin Solid Films*, 445, 2003, 2, S. 263–267.
- [ALK09] Alkire, R. C.; *Chemically modified electrodes*, 2009, Weinheim, Chichester. Wiley-VCH; John Wiley [distributor].
- [ASH07] Ashcroft, N. W.; Mermin, D. N.; *Festkörperphysik*, 2007, 3. Auflage, München. Oldenbourg.
- [ASK14] Askari, H.; Fallah, H.; Askari, M. u.a.; *Electrical and optical properties of ITO thin films prepared by DC magnetron sputtering for low-emitting coatings*, 2014.
- [AST12] ASTM G173-03 (2012), Subcommittee: G03.09; *Standard Tables for Reference Solar Spectral Irradiances: Direct Normal and Hemispherical on 37° Tilted Surface*, 2012, West Conshohocken, PA. ASTM International.
- [BAC05] Bach, F.-W.; *Moderne Beschichtungsverfahren*, 2005, Weinheim, [Great Britain]. Wiley-VCH; Deutsche Gesellschaft für Materialkunde.
- [BAD37] Badger, A. E.; Parmelee, C. W.; Williams, A. E.; *SURFACE TENSION OF VARIOUS MOLTEN GLASSES\**, in: *Journal of the American Ceramic Society*, 20, 1937, 1-12, S. 325–329.
- [BEC11] Beckemper, S., Huang, J., Gillner, A., Wang Keyi; *Generation of Periodic Micro- and Nano-structures by Parameter-Controlled Three-beam Laser Interference Technique*, in: *JLMN-Journal of Laser Micro/Nanoengineering*, 6, 2011, 1, S. 49–53.
- [BEN09] Benoy, M. D.; Mohammed, E. M.; Suresh Babu, M., u.a.; *Thickness dependence of the properties of indium tin oxide (ITO) FILMS prepared by activated reactive evaporation*, in: *Brazilian Journal of Physics*, 39, 2009, 4.
- [BER05] Bergmann, L.; Schaefer, C.; *Lehrbuch der Experimentalphysik: 6: Festkörper*, Hrsg. Rainer Kassing, Berlin. Walter de Gruyter & Co. KG, Sept. 2005.
- [BHA98] Bharathan, J.; Yang, Y.; *Polymer electroluminescent devices processed by inkjet printing: I. Polymer light-emitting logo*, in: *Applied Physics Letters*, 72, 1998, 21, S. 2660–2662.

- [BLÄ11] Bläsi, B.; Hauser, H.; Höhn, O., u.a.; *Photon Management Structures Originated by Interference Lithography*, in: Energy Procedia, 2011, 8, S. 712–718.
- [BOB13] Bobzin, K.; *Oberflächentechnik für den Maschinenbau*, 2013, Hoboken. Wiley.
- [BON11] Bonan K.; Jinglong S.; Qiang G.; *Effect of PTFE/ITO electrodes on the performance of organic photovoltaics*, in: , *Electrical and Control Engineering (ICECE), 2011 International Conference on*, 2011, S. 3017–3019.
- [BRA14] Brabec, C. J.; Scherf, Ullrich; Dyakonov, Vladimir; *Organic photovoltaics: Materials, device physics, and manufacturing technologies*, 2014.
- [BRA99] Brandrup, J.; *Polymer handbook*, 1999, 4. Auflage, Hoboken, NJ. Wiley.
- [BUC13] Buckley, A. (Hrsg.); *Organic light-emitting diodes (OLEDs): Materials, devices and applications*, Oxford. Woodhead Publ, 2013.
- [CAI15] Caironi, M.; Noh, Y.-Y.; *Large area and flexible electronics*, 2015, Weinheim. Wiley-VCH.
- [CAR84] Carne, E. B.; *Modern Telecommunication*, 1984, Boston, MA. Springer.
- [CAT08] Catrin, R.; Lasagni, A. F.; Gachot, C., u.a.; *Microstructural Design of Advanced Architectures in Titanium/Platinum Thin Films by Laser Interference Metallurgy*, in: Advanced Engineering Materials, 10, 2008, 5, S. 466–470.
- [CAZ14] Cazzaniga, A.; Ettlinger, R. B.; Canulescu, S., u.a.; *Nanosecond laser ablation and deposition of silver, copper, zinc and tin*, in: Applied Physics A, 117, 2014, 1, S. 89–92.
- [CHA14] Chang, C.-Y.; Zuo, L.; Yip, H.-L., u.a.; *Highly Efficient Polymer Tandem Cells and Semitransparent Cells for Solar Energy*, in: Advanced Energy Materials, 4, 2014, 7, S. n/a-n/a.
- [CHA10] Chaplot, S. L.; Mittal, Ranjan; Choudhury, Narayani; *Thermodynamic properties of solids: Experiment and modeling*, 2010, Weinheim. Wiley-VCH.
- [CHI96] Chichkov, B. N.; Momma, C.; Nolte, S., u.a.; *Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids*, in: Applied Physics A, 63, 1996, 2, S. 109–115.
- [CHO13] Choy, Wallace C. H.; *Organic solar cells: Materials and device physics*, ©2013, London, New York. Springer.
- [CHU92] Chung, W. B.; Nogi K.; Miller, W. A., u.a.; *Surface Tension of Liquid Cr-O System*, in: Materials Transactions Online, 33, 1992, 8, S. 753–757.

- [CON13] Constancias, C.; Landis, S.; Manakli, S., u.a.; *Electron Beam Lithography*, in: , *Lithography*, John Wiley & Sons, Inc, 2013, S. 101–182.
- [CON99] Conway, John Horton; Sloane, N. J. A; *Sphere packings, lattices, and groups*, 1999, 3. Auflage, New York. Springer.
- [DAN04] Daniel, C.; Lasagni, A.; Mücklich, F.; *Stress and texture evolution of Ni/Al multi-film by laser interference irradiation*, in: *Surface and Coatings Technology*, 180-181, 2004, S. 478–482.
- [DES12] Despeisse, M.; Boccard, M.; Battaglia, C., u.a.; *Light harvesting schemes for high efficiency thin film silicon solar cells*, in: , *Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2012 38th IEEE*, 2012, S. 003015–003019.
- [DEY06] Deyev, G. F.; Deyev, D. G.; *Surface phenomena in fusion welding processes*, 2006, Boca Raton, Fla. CRC/Taylor & Francis.
- [ELS98] Elshabini, A.; Barlow, F. D.; *Thin film technology handbook*, ©1998, New York. McGraw-Hill.
- [FAL96] Falbe, J.; Amelingmeier, E.; *Römpf Lexikon Chemie*, 1996-1999, 10. Auflage, Stuttgart [etc.]. Georg Thieme Verlag.
- [FUC38] Fuchs, K.; *The conductivity of thin metallic films according to the electron theory of metals*, in: *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 34, 1938, S. 100–108.
- [GAC09] Gachot, C.; Catrin, R.; Lasagni, A., u.a.; *Comparative study of grain sizes and orientation in microstructured Au, Pt and W thin films designed by laser interference metallurgy*, in: *Applied Surface Science*, 255, 2009, 10, S. 5626–5632.
- [GAD03] Gadre, K. S.; Alford, T. L.; *Contact angle measurements for adhesion energy evaluation of silver and copper films on parylene-n and SiO<sub>2</sub> substrates*, in: *Journal of Applied Physics*, 93, 2003, 2, S. 919–923.
- [GEH13] Gehrke, C., 2013; *Überwachung der Struktureigenschaften beim Oberflächenstrukturieren mit ultrakurzen Laserpulsen*, Stuttgart, Universität Stuttgart, Dissertation.
- [GHO11] Ghodssi, R.; Lin, P. (Hrsg.); *MEMS Materials and Processes Handbook*, Boston, MA. Springer Science+Business Media LLC, 2011.
- [GHO13] Ghosh, D. S.; *Ultrathin metal transparent electrodes for the optoelectronics industry*, 2013, Cham, New York. Springer.

- [GIL11] Gil, T. H.; *Development of alternative processes for top electrode deposition on OLED based on physical vapour deposition process*, 2011, Dresden. TUDpress.
- [GIN10] Ginley, D. S.; *Handbook of Transparent Conductors*, 2010, Boston, MA. Springer Science+Business Media, LLC.
- [GNE06] Gnehr, W.-M.; 2006; *Untersuchungen zum reaktiven Pulsmagnetronspütern von ITO von metallischen Targets*, Ilmenau, Technische Universität Ilmenau, Dissertation.
- [GRO09] Groß, M.; *Druckbare, nanopartikuläre Indiumzinnoxidschichten für optoelektronische Anwendungen*, 2009, Erlangen. Univ.-Bibliothek.
- [GRÜ01] Grün, M. P.; *Kontinuumsmechanische Interpretation und hochauflösende Visualisierung einer entstehenden Marangoni-Konvektion*, 2001, Düsseldorf. VDI-Verl.
- [GUR08] Gurlo, A.; Kroll, P.; Riedel, R.; *Metastability of corundum-type  $\text{In}_2\text{O}_3$* , in: Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany), 14, 2008, 11, S. 3306–3310.
- [HAE87] Haefer, R. A.; *Oberflächen- und Dünnschicht-Technologie: Teil I: Beschichtungen von Oberflächen*, 1987, Berlin, Heidelberg. Springer.
- [HAT04] Hatch, J. E. (Hrsg.); *Aluminum: Properties and physical metallurgy*, Metals Park. American Soc. for Metals, 1984.
- [HEN12] Hennig, G.; Xu, X.; Gu, B.; Nakata, Yoshiki (Hrsg.); *SPIE LASE*. SPIE, 2012.
- [HOF04] Hofmann, H.; Spindler, J.; *Verfahren der Oberflächentechnik: Grundlagen - Vorbehandlung - Beschichtung - Oberflächenreaktionen - Prüfung*, 2004, 1. Auflage, München [u.a.]. Fachbuchverl. Leipzig im Hanser-Verl.
- [HÜB99] Hübner, U.; *Hochauflösende Elektronenstrahlolithographie für die Submikrometerstrukturierung von HTS-Josephsonkontakten*, 1999, Ilmenau. ISLE.
- [HUL63] Hultgren, R.; et al.; *Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys*, 1963, New York, Heidelberg. John Wiley & Sons Inc.
- [HUR14] Hurle, D. T. J.; Jakeman, E.; *The role of convection and fluid flow in solidification and crystal growth*, 2014.
- [IAE08] IAEA, various; *Thermophysical properties of materials for nuclear engineering: A tutorial and collection of data*, 2008, Vienna. International Atomic Energy Agency.

- [JHA08] Jha, A. R.; *MEMS and nanotechnology-based sensors and devices for communications, medical and aerospace applications*, 2008, Boca Raton. CRC Press.
- [JUN13] Jung, H.-K.; Kim, J. T.; Sahama, T.; Yang, C.-H. (Hrsg.); *Future Information Communication Technology and Applications: ICFICE 2013*, Dordrecht. Springer, 2013.
- [JUN12] Junghänel, M., 2012; *Herstellung und Charakterisierung von transparenten elektrisch leitfähigen TiO<sub>2</sub>:NbDünnschichten durch Gleichstrom- und Puls-Magnetron-Sputtern*, Ilmenau, Universität Ilmenau, Dissertation.
- [KAI03] Kaiser, N.; Pulker, H. K.; *Optical interference coatings*, ©2003, Berlin, New York. Springer.
- [KAL06] Kales, A., 2006; *Oberflächenmodifizierung von Polymethylmethacrylat durch Plasmabehandlung*, Halle-Wittenberg, Technische Fakultät der Martin-Luther-Universität, Dissertation.
- [KAN14] Kang, H.; Kim, D.; Baik, S.; *Sheet resistance characterization of locally anisotropic transparent conductive films made of aligned metal-enriched single-walled carbon nanotubes*, in: Phys. Chem. Chem. Phys., 16, 2014, 35, S. 18759–18764.
- [KHA12] Khai, Q. L.; Alù, A.; *Plasmonic gratings for enhanced light-trapping in thin-film organic solar cells*, in: , *Conference on Lasers and Electro-Optics 2012*, Optical Society of America, 2012, S. CF3J.5.
- [KIR05] Kirkwood, S. E.; van Popta, A. C.; Tsui, Y. Y., u.a.; *Single and multiple shot near-infrared femtosecond laser pulse ablation thresholds of copper*, in: Applied Physics A, 81, 2005, 4, S. 729–735.
- [LAA06] Lasagni, A.; Mücklich, F.; Nejati, M. R., u.a.; *Periodical Surface Structuring of Metals by Laser Interference Metallurgy as a New Fabrication Method of Textured Solar Selective Absorbers*, in: Advanced Engineering Materials, 8, 2006, 6, S. 580–584.
- [LAA07] Lasagni, A. F.; *Advanced design of periodical structures by laser interference metallurgy in the micro/nano scale on macroscopic areas*, 2007, Aachen. Shaker.
- [LAS05] Lasagni, A.; Holzapfel, C.; Mücklich, F.; *Periodic Pattern Formation of Inter-metallic Phases with Long Range Order by Laser Interference Metallurgy*, in: Advanced Engineering Materials, 7, 2005, 6, S. 487–492.

- [LAS06] Lasagni, A.; Holzapfel, C.; Mücklich, F.; *Production of two-dimensional periodic structures by laser interference irradiation on bi-layered metallic thin films*, in: Applied Surface Science, 253, 2006, 3, S. 1555–1560.
- [LAS07] Lasagni, A.; Holzapfel, C.; Weirich, T., u.a.; *Laser interference metallurgy: A new method for periodic surface microstructure design on multilayered metallic thin films*, in: Applied Surface Science, 253, 2007, 19, S. 8070–8074.
- [LAS09] Lasagni, A. F.; Yuan, D.; Shao, P., u.a.; *Periodic Micropatterning of Polyethylene Glycol Diacrylate Hydrogel by Laser Interference Lithography Using Nano- and Femtosecond Pulsed Lasers*, in: Advanced Engineering Materials, 11, 2009, 3, S. B20-B24.
- [LAW14] Lawrence, J.; Waugh, D. G.; Aoyagi, N.; *Laser surface engineering: Processes and applications*, 2014, Amsterdam, Cambridge. Woodhead Publishing.
- [LIU82] Liu, J. M.; *Simple technique for measurements of pulsed Gaussian-beam spot sizes*, in: Opt. Lett., 7, 1982, 5, S. 196–198.
- [LOE77] Loewen, E. G.; Nevière, M.; Maystre, D.; *Grating efficiency theory as it applies to blazed and holographic gratings*, in: Appl. Opt., 16, 1977, 10, S. 2711–2721.
- [LOJ07] Lojek, B.; *History of semiconductor engineering*, 2007, Berlin. Springer.
- [LYU87] Lyuben, B.; E.; Popov, K.; Loewen E. G.; *Optimization of the grating efficiency in grazing incidence*, in: Appl. Opt., 26, 1987, 22, S. 4738–4741.
- [MAL09] Maldovan, M.; Thomas, E. L.; *Periodic materials and interference lithography for photonics, phononics and mechanics*, 2009, Weinheim. Wiley-VCH.
- [MAN99] Mank, J. G.; Arjan, R. D.; Mason, Paul; *A critical assessment of laser ablation ICP-MS as an analytical tool for depth analysis in silica-based glass samples*, in: J. Anal. At. Spectrom., 14, 1999, 8, S. 1143–1153.
- [MAR05] Martienssen, W.; Warlimont, H.; *Springer handbook of condensed matter and materials data*, 2005, Heidelberg, New York. Springer.
- [MAT10] Mattox, D. M.; *Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing*, 2010, 2. Auflage, Norwich, N.Y., Oxford. William Andrew; Elsevier Science [distributor].
- [MAT15] MatWeb, L. L.C., Blacksburg, VA 24060 USA, 2015, <http://www.matweb.com/services/contact.aspx>.



- [MAY70] Mayadas, A. F.; Shatzkes, M.; *Electrical-Resistivity Model for Polycrystalline Films: the Case of Arbitrary Reflection at External Surfaces*, in: Phys. Rev. B, 1, 1970, 4, S. 1382–1389.
- [MEI11] Meiß, J.; *New Material Concepts for Organic Solar Cells*, 2011, 1. Auflage, Göttingen, Niedersachs. Optimus Mostafa Verlag.
- [MER11] Mertens, K.; *Photovoltaik: Lehrbuch zu Grundlagen, Technologie und Praxis*, 2011, München. Hanser.
- [MIK04] Mika, Y.; Ide-Ektessabi, A.; Nomura, H., u.a.; *Characteristics of indium tin oxide thin films prepared using electron beam evaporation*, in: Thin Solid Films, 447–448, 2004, 0, S. 115–118.
- [MIL98] Miller, J. C.; Haglund, Richard F.; *Laser ablation and desorption*, 1998, San Diego. Academic Press.
- [MIO10] Miotello, A.; Ossi, P. M.; *Laser-surface interactions for new materials production: Tailoring structure and properties*, 2010, Heidelberg, New York. Springer.
- [MOH12] Mohammad, A.; Muhammad, M.; Dew, S. K.; *Fundamentals of Electron Beam Exposure and Development*, 2012, Wien. Springer.
- [MOL10] Molotokaité, E.; *Picosecond Laser Beam Interference Ablation of Thin Metal Films on Glass Substrate*, in: Journal of Laser Micro/Nanoengineering, 5, 2010, 1, S. 74–79.
- [MOS11] Moss, R. L.; Tzimas, E.; Kara, H., u.a.; *Critical metals in strategic energy technologies: Assessing rare metals as supply-chain bottlenecks in low-carbon energy technologies*, 2011, Luxembourg. Publications Office.
- [MÜN04] Münz, R., 2004; *Zink/Mangan-Schichten für ein verbessertes Korrosionsverhalten von Stählen für die Automobilindustrie*, Heidelberg, Ruprecht-Karls-Universität, Dissertation.
- [NAL02] Nalwa, H.S. (Hrsg.); *Handbook of thin film materials*, San Diego, Calif. Academic Press, 2002.
- [NAR13] Narasimhan, V. K.; Cui, Y.; *Nanostructures for photon management in solar cells*, in: Nanophotonics, 2, 2013, S. 187–210.
- [NEP02] Nepomniāshchii, A. A.; Velarde, Manuel G.; Colinet, P.; *Interfacial phenomena and convection*, 2002, Boca Raton. Chapman & Hall/CRC.

- [NEU62] Neugebauer, C. A.; Webb, M. B.; *Electrical Conduction Mechanism in Ultrathin, Evaporated Metal Films*, in: Journal of Applied Physics, 33, 1962, 1, S. 74–82.
- [ONE10] O'Neill, B.; *Indium market forces, a commercial perspective*, in: 2010 35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2010, S. 556–559.
- [OST02] Ostadrahimi, A. H.; *Untersuchungen mit Rasterkraftmikroskopie (AFM) an Oberflächen von amorphen und kristallinen Festkörpern*, 2002, Universität Bonn.
- [PAG08] Pagliaro, M.; Palmisano, G.; Ciriminna, R.; *Flexible solar cells*, 2008, Weinheim [Germany]. Wiley-VCH.
- [PAL01] Palasantzas, G.; De Hosson, J. Th. M.; *Roughness effects on the electrical conductivity of thin films grown in a quasi-layer-by-layer mode*, in: Phys. Rev. B, 63, 2001, 12, S. 125404.
- [PAR39] Parmelee, C. W.; Lyon, Kenneth C.; Harman, Cameron, G.; *The Surface Tension of Molten Glass*, in: University of Illinois Bulletin, 1939, 6, S. 5–27.
- [PAU03] Paul, H.; *Lexikon der Optik: In zwei Bänden*, 2003, Heidelberg [u.a.]. Spektrum, Akad. Verl.
- [PEL12] Peláez, R. J.; Baraldi, G.; Afonso, C. N., u.a.; *Selective gold nanoparticles formation by pulsed laser interference*, in: Applied Surface Science, 258, 2012, 23, S. 9223–9227.
- [PET11] Peters, S.; *Material revolution*, 2011-, Basel. Birkhäuser.
- [PHI00] Phipps, C. R.; *High-power laser ablation III: 24-28 April 2000, Santa Fe, USA*, 2000, Bellingham, Wash., USA. SPIE.
- [POL12] Polinares; *Fact sheet Indium*, in: EU policy on natural resources working paper, 2012, 39.
- [POL15] Polyanskiy, M. N., 2015; *Refractive Index Database*, <http://refractiveindex.info>.
- [POP12] Popov, E., 2012; *Gratings: Theory and Numeric Applications*, Marseille, Fr, Institut Fresnel, Monographie.
- [POW99] Powell, R. A.; Rossnagel, S. M.; *PVD for microelectronics: Sputter deposition applied to semiconductor manufacturing*, 1999, San Diego. Academic Press.
- [PRI07] Pritschow, M., 2007; *Titannitrid- und Titan-Schichten für die Nano-Elektromechanik*, Stuttgart, Universität Stuttgart, Dissertation.

- [PUC07] Puchalla, J.; *Metallorganische Chemische Gasphasenabscheidung (MOCVD) ferroelektrischer Dünnschichten: Herstellung und Charakterisierung*, 2007, Jülich. Forschungszentrum, Zentralbibliothek.
- [PYE05] Pye, L. D.; Montenero, Angelo; Joseph, Innocent; *Properties of glass-forming melts*, 2005, Boca Raton. Taylor & Francis.
- [QIA15] Qiao, Q.; *Organic Solar Cells: Materials, Devices, Interfaces, and Modeling*, 2015. CRC Pr I Llc.
- [RAC12] Raciukaitis, G.; Gecys, P.; Gedvilas, M., u.a.; *Structuring of functional thin films and surfaces with picosecond-pulsed lasers*, in: Guido Hennig, Xianfan Xu, Bo Gu, Yoshiki Nakata (Hrsg.), *SPIE LASE*, SPIE, 2012, S. 824316.
- [RIC74] Richardson, F. D.; *Physical chemistry of melts in metallurgy*, 1974, London [u.a.]. Acad. Press.
- [RIE12] Riedel, S.; *Oberflächenstrukturierung mittels gepulster Laserinterferenz: Grundlagen und Anwendungen*, 2012, Universität Konstanz, [S.l. s.n.].
- [RUB05] Rubahn, H.-G.; Balzer, F.; *Lasieranwendungen an harten und weichen Oberflächen*, 2005, 1. Auflage, Wiesbaden. Teubner.
- [RUF04] Ruf, A.; *Modellierung des Perkussionsbohrens von Metallen mit kurz- und ultrakurzgepulsten Lasern*, 2004, München. Utz.
- [RUE09] Rüger, B. *Mikrostrukturmodellierung von Elektroden für die Festelektrolytbrennstoffzelle*, 2009, Karlsruhe, Hannover. Univ.-Verl. Karlsruhe; Technische Informationsbibliothek u. Universitätsbibliothek.
- [RUF12] Ruffato, G.; Romanato, F.; Zacco, G.; *Innovative Exploitation of Grating-Coupled Surface Plasmon Resonance for Sensing*, 2012. INTECH Open Access Publisher.
- [SAL06] Saliterman, S.; *Fundamentals of bioMEMS and medical microdevices*, ©2006, [Hoboken, NJ], Bellingham, Wash. Wiley-Interscience; SPIE Press.
- [SAR05] Sariciftci, N. S.; Sun, S.-S.; *Organic photovoltaics: Mechanism, materials, and devices*, 2005, Boca Raton, FL. Taylor & Francis.
- [SCH12] Schneider, C. M.; Wetzig, K. (Hrsg.); *Metal based thin films for electronics*, Weinheim. Wiley-VCH, 2003.
- [SES12] Seshan, K.; *Handbook of thin film deposition: Techniques, processes, and technologies*, 2012, 3. Auflage, Waltham [Mass.]. William Andrew.
- [SOL98] Solbrand, A.; *Charge transport in nanostructured metal oxide thin film electrodes*, 1998, Uppsala. Acta Universitatis Upsaliensis.

- [SON52] Sondheimer, E. H.; *The mean free path of electrons in metals*, in: Advances in Physics, 1952, 1.
- [SRE06] SreeHarsha, K. S.; *Principles of physical vapor deposition of thin films*, 2006, 1. Auflage, Amsterdam, Boston, London. Elsevier.
- [STA14] Stafe, Mi; Marcu, Aa; Puscas, N. N.; *Pulsed laser ablation of solids: Basics, theory and applications*, 2014, Heidelberg. Springer.
- [STE10] Steim, R.; *The impact of interfaces on the performance of organic photovoltaic cells*, 2010, Karlsruhe. KIT Scientific Publ.
- [STE92] Sterken, C.; Manfroid, J.; *Astronomical photometry: A guide*, 1992, Dordrecht, Boston. Kluwer Academic Publishers.
- [STÖ12] Stöffler, D.; *Herstellung dünner metallischer Brücken durch Elektromigration und Charakterisierung mit Rastersondentechniken*, 2012, Karlsruhe. KIT Scientific Publishing.
- [SUZ88] Suzuki, T.; Yamazaki, T.; Oda, H.; *Properties of indium oxide/tin oxide multilayered films prepared by ion-beam sputtering*, in: Journal of Materials Science, 23, 1988, 8, S. 3026–3030.
- [TAI05] Matsumoto, T.; Fujii, H.; Takaharu, U, u.a.; *Measurement of surface tension of molten copper using the free-fall oscillating drop method*, in: Measurement Science and Technology, 16, 2005, 2, S. 432.
- [TAN14] Tang, Z.; Tress, W.; Inganäs, O.; *Light trapping in thin film organic solar cells*, in: Materials Today, 17, 2014, 8, S. 389–396.
- [TAN86] Tang, C. W., vanSlyke, S. A.; *Two-layer organic photovoltaic cell*, in: Applied Physics Letters, 1986, 48, S. 183–185.
- [TAN87] Tang, C. W., vanSlyke, S. A.; *Organic electroluminescent diodes*, in: Appl. Phys. Lett. 51, 913, 1987, 51, S. 913.
- [TSE13] Tseng, Z.-L.; Tsai, Y.-C.; Wu, S.n, u.a.; *The Effect of Bending on the Electrical and Optical Characteristics of Aluminum-Doped ZnO Films Deposited on Flexible Substrates*, in: ECS Journal of Solid State Science and Technology, 2, 2013, 1, S. P16-P19.
- [TSU86] Tsumura, A.; Koezuka, H.; Ando, T.; *Macromolecular electronic device: Field-effect transistor with a polythiophene thin film*, in: Applied Physics Letters, 49, 1986, 18, S. 1210–1212.
- [USG06] USGS Minerals Information Team; *Indium*, 2006.

- [USG15] USGS National Minerals Information Center; *Mineral Commodity Summaries*, 2015.
- [VIC11] Vicca; Gerwin G.H. Gelinck; Genoe, J., u.a.; *Interlayer Processing in Active Matrix OLED Displays*, 2011. INTECH Open Access Publisher.
- [VOB11] Voisiat, Bogdan; *Flexible Microstructuring of Thin Films Using Multi-beam Interference Ablation with Ultrashort Lasers*, in: Journal of Laser Micro/Nanoengineering, 6, 2011, 3, S. 185–190.
- [VOI11] Voisiat, B.; Gedvilas, M.; Indrišius, S., u.a.; *Picosecond-Laser 4-Beam-Interference Ablation as a Flexible Tool for Thin Film Microstructuring*, in: Physics Procedia, 12, 2011, S. 116–124.
- [WAG10] Wagner, T.; *Photokatalytischer Ozonsensor auf der Basis von mesoporösem Indiumoxid*, 2010, Diss., Universität Gießen.
- [WAK07] Wakaki, M.; Kudo, K.; Shibuya, T.; *Physical properties and data of optical materials*, 2007, Boca Raton. CRC Press.
- [WAR88] Ward, L.; *The optical constants of bulk materials and films*, ©1988, Bristol, England, Philadelphia. A. Hilger.
- [WAS98] Waseda, Y.; Toguri, J. M.; *The structure and properties of oxide melts: Application of basic science to metallurgical processing*, 1998, Singapore, River Edge, NJ. World Scientific.
- [WIE10] Wiederrecht, G. P.; *Handbook of nanofabrication*, 2010, 1. Auflage, Amsterdam, Boston. Elsevier.
- [WÜR09] Würfel, P.; Würfel, U.; *Physics of solar cells: From basic principles to advanced concepts*, 2009, 2. Auflage, Weinheim. Wiley-VCH.
- [XIA14] Xiang, C.-P.; Jin, Y.; Liu, J.-T., u.a.; *Effective absorption enhancement in small molecule organic solar cells using trapezoid gratings*, in: Chinese Physics B, 23, 2014, 3, S. 038803.
- [YOS99] Yoshihiro A.; Katsumi H.; Hiroyuki S., u.a.; *Low-Resistivity Highly Transparent Indium-Tin-Oxide Thin Films Prepared at Room Temperature by Synchrotron Radiation Ablation*, in: Japanese Journal of Applied Physics, 38, 1999, 12R, S. 6846.
- [YUN15] Yun, J.; Wang, W.; Kim, S. M, u.a.; *Light trapping in bendable organic solar cells using silica nanoparticle arrays*, in: Energy Environ. Sci., 8, 2015, 3, S. 932–940.

## 8 ANHANG

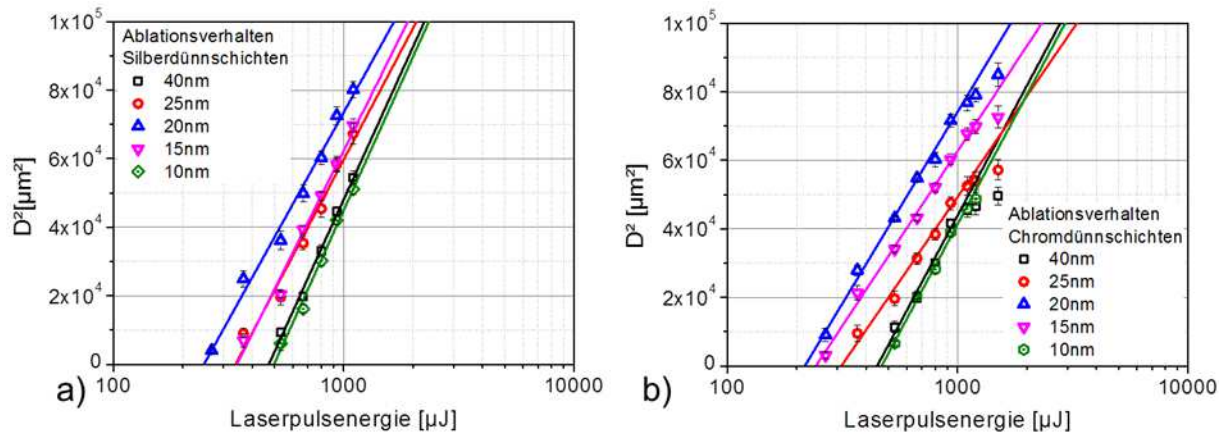


Abb. A1 Auftragung der quadrierten Durchmesser der Ablationskrater über der Laserpulsenergie für a) Silber- und b) Chromfilme.

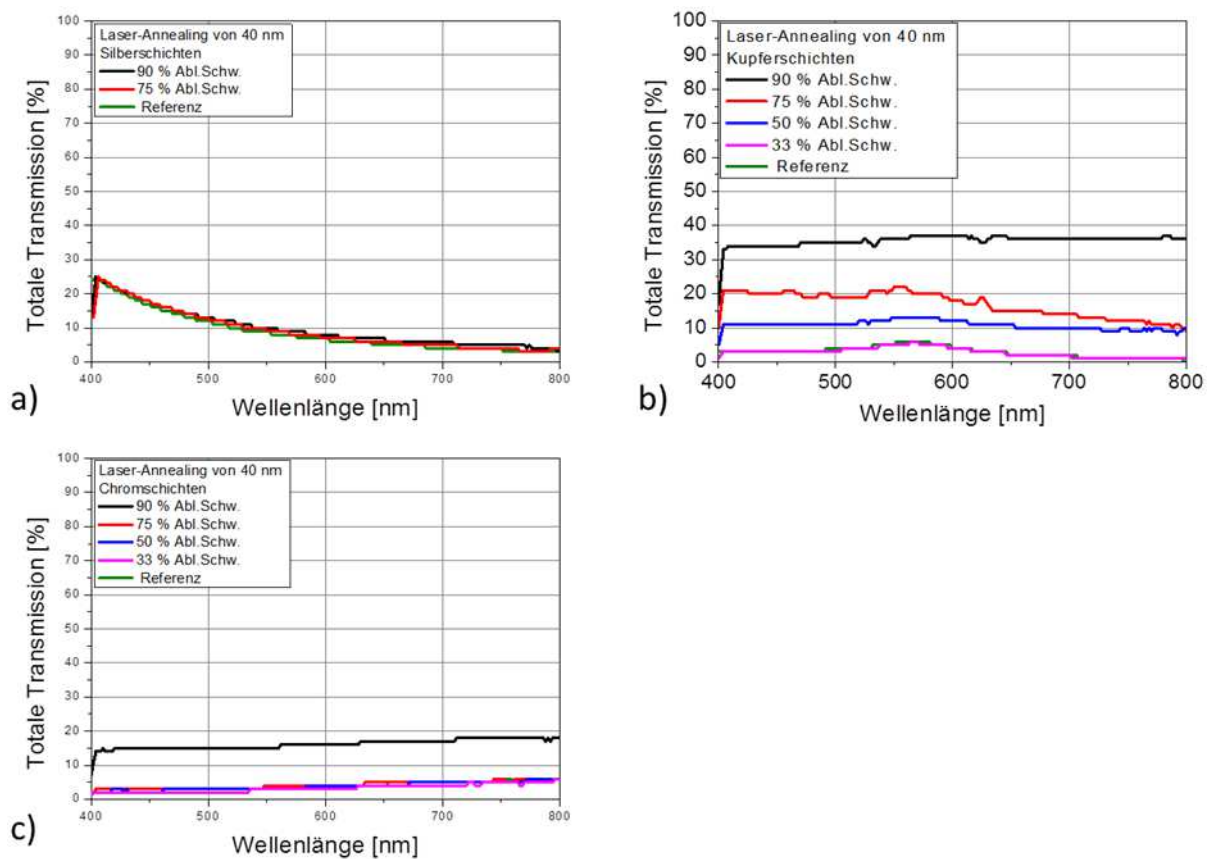


Abb. A2 Ergebnisse spektrometrischer Messungen von Metallfilmen mit  $\delta=40$  nm; dargestellt wird die totale Transmission von a) Silber- b) Kupfer und c) Chromdünnsschichten bei Fluenzen unterhalb der ermittelten Ablationsschwelle.

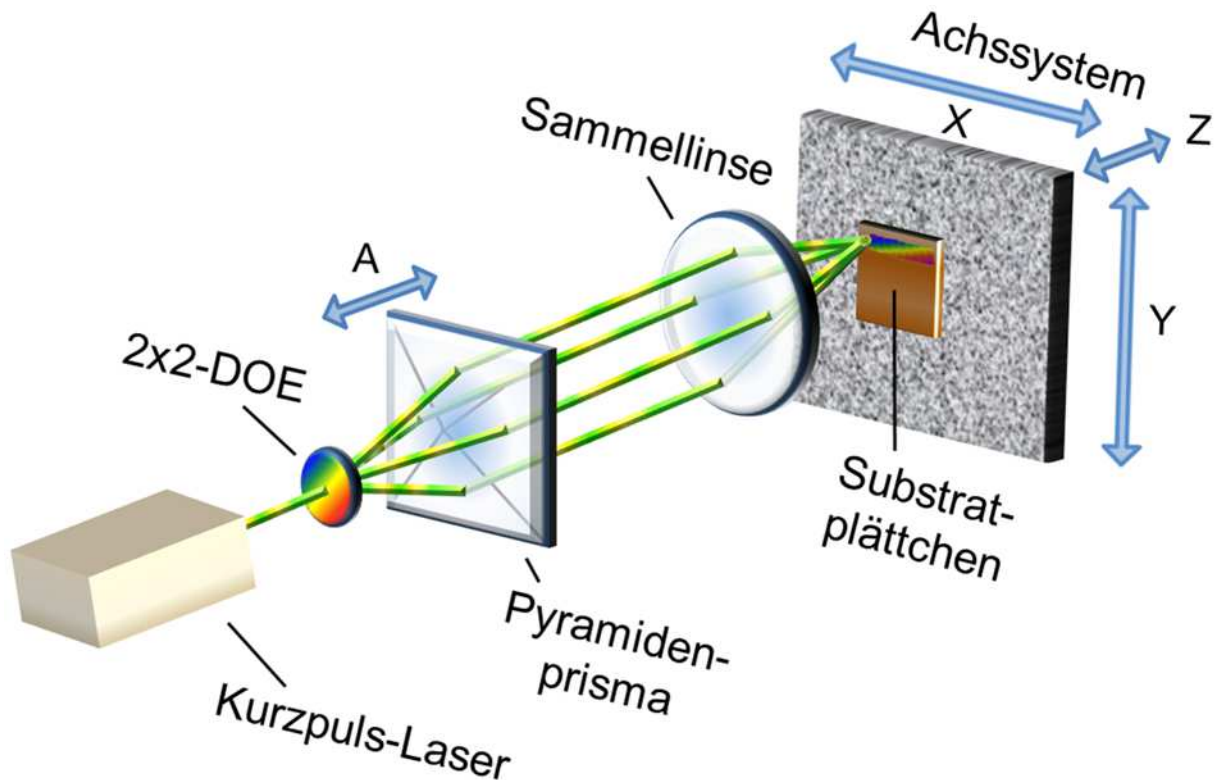


Abb. A3 Schematische Darstellung des verwendeten Experimentalaufbaus zur ps-DLIP. Das diffraktive optische Element (DOE) teilt den Ausgangsstrahl in 4 Teilstrahlen äquivalenter Energie. Beim Durchschreiten des dem DOE angepassten Pyramidenprismas erfolgt eine Parallelisierung der Strahlen. Die Sammellinse fokussiert alle vier Strahlen und bringt sie in einem Raumgebiet, welches eine Schnittebene mit der Substratoberfläche bildet, zur Überlagerung. Durch Verschiebung des Prismas auf der Z-Achse wird die Strukturperiode eingestellt.

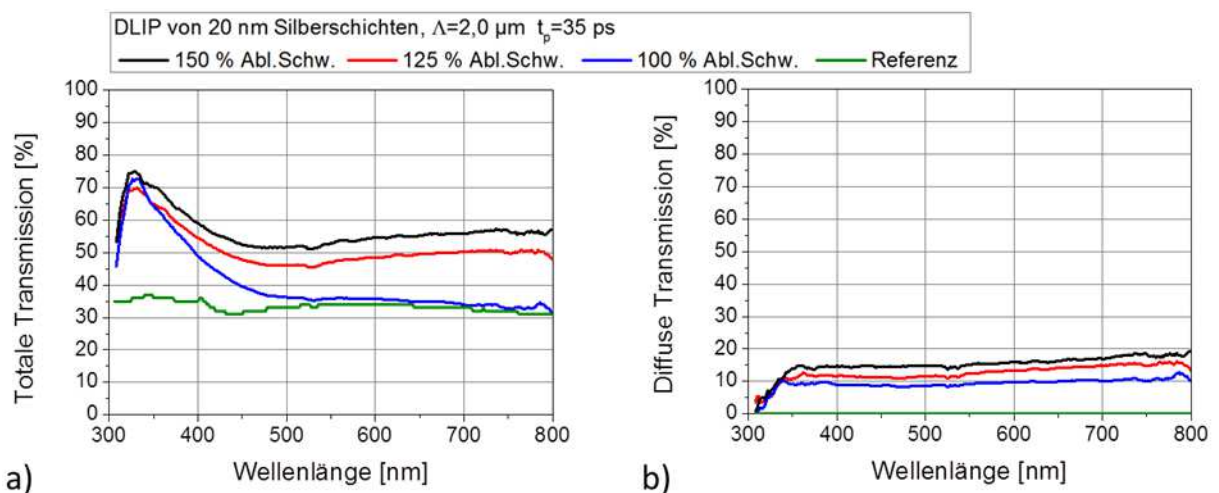


Abb. A4 Resultate spektrometrischer Messungen an DLIP-strukturierten Silberschichten,  $t_p=35 \text{ ps}$ ,  $\Lambda=2,0 \mu\text{m}$ ,  $t=20 \text{ nm}$ . a) zeigt die totale und b) die diffuse Transmission über einen Wellenlängenbereich von 300–800 nm.

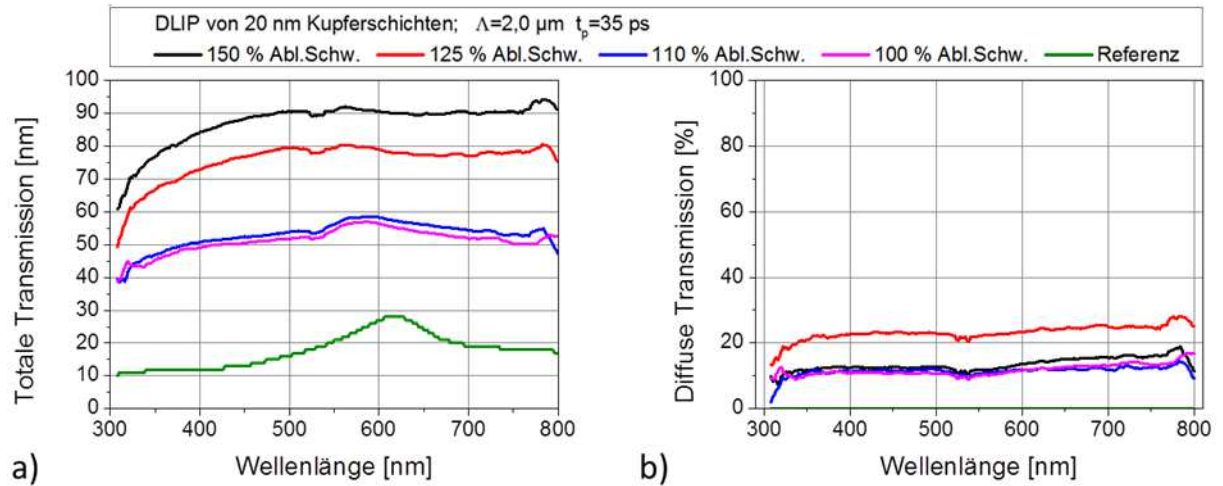


Abb. A5 Resultate spektrometrischer Messungen an DLIP-strukturierten Kupferschichten,  $t_p=35\ \text{ps}$ ,  $\Lambda=2,0\ \mu\text{m}$ ,  $\delta=20\ \text{nm}$ . a) zeigt die totale und b) die diffuse Transmission über einen Wellenlängenbereich von 300–800 nm.

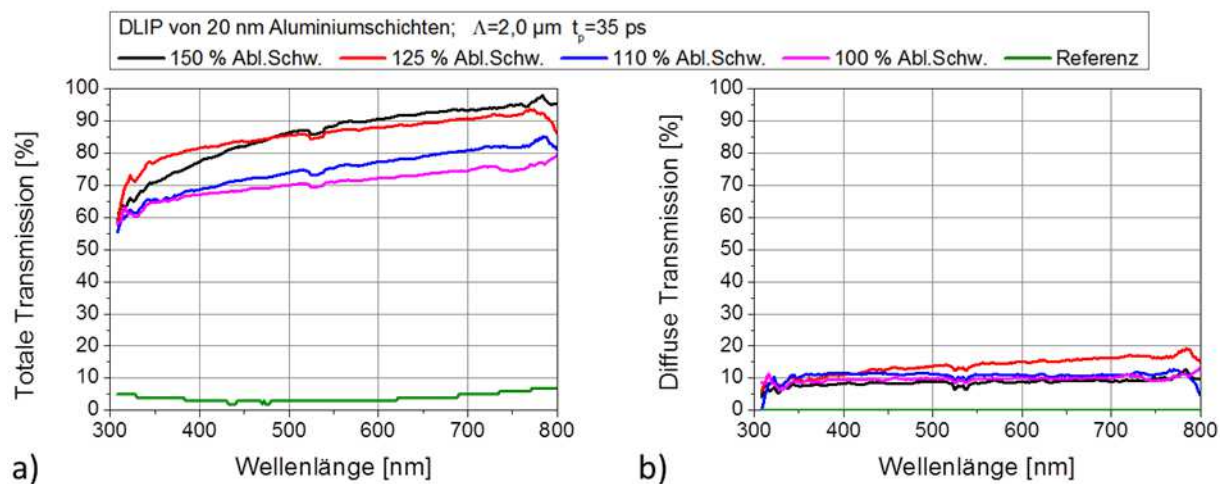


Abb. A6 Resultate spektrometrischer Messungen an DLIP-strukturierten Aluminiumschichten,  $t_p=35\ \text{ps}$ ,  $\Lambda=2,0\ \mu\text{m}$ ,  $\delta=20\ \text{nm}$ . a) zeigt die totale und b) die diffuse Transmission über einen Wellenlängenbereich von 300–800 nm.



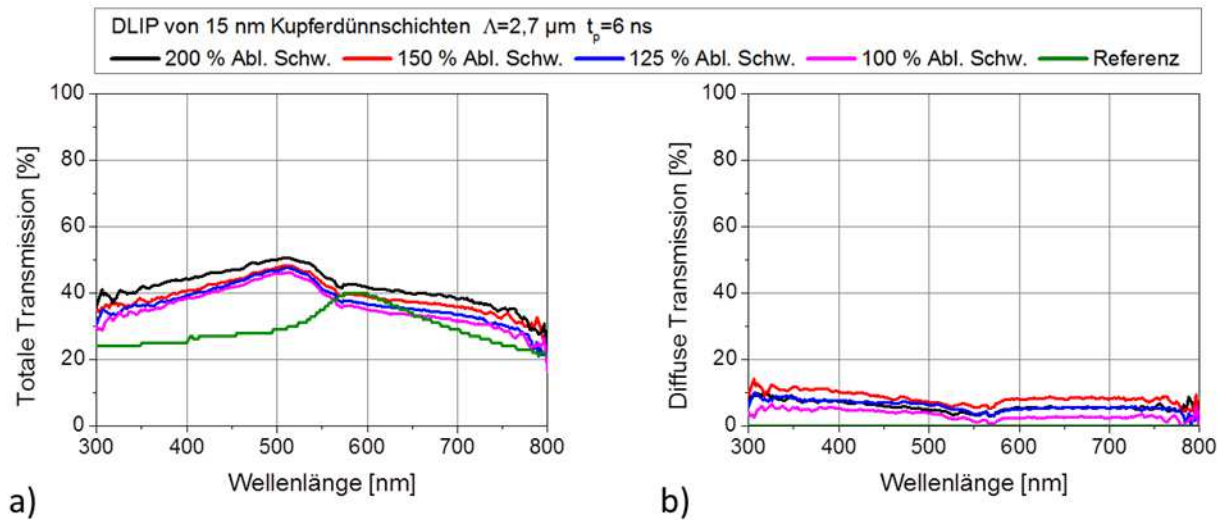


Abb. A7 Resultate spektrometrischer Messungen an DLIP-strukturierten Kupferfilmen,  $t_p=6 \text{ ns}$ ,  $\Lambda=2,7 \mu\text{m}$ ,  $\delta=15 \text{ nm}$ . a) zeigt die totale und b) die diffuse Transmission über einen Wellenlängenbereich von 300–800 nm.

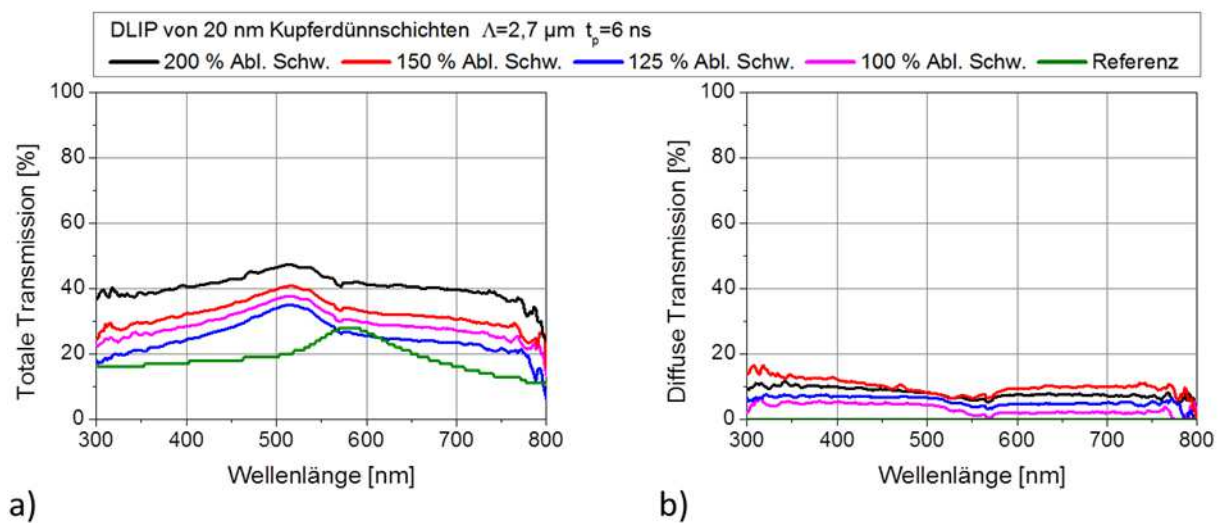


Abb. A8 Resultate spektrometrischer Messungen an DLIP-strukturierten Kupferfilmen,  $t_p=6 \text{ ns}$ ,  $\Lambda=2,7 \mu\text{m}$ ,  $\delta=20 \text{ nm}$ . a) zeigt die totale und b) die diffuse Transmission über einen Wellenlängenbereich von 300–800 nm.

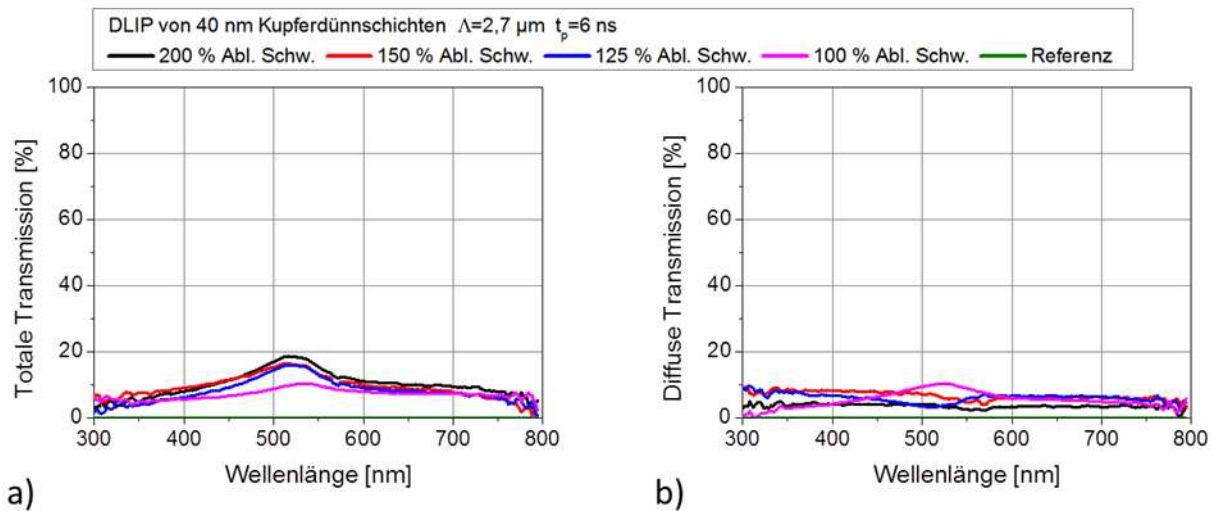


Abb. A9 Resultate spektrometrischer Messungen an DLIP-strukturierten Kupferfilmen,  $t_p=6 \text{ ns}$ ,  $\Lambda=2,7 \mu\text{m}$ ,  $\delta=40 \text{ nm}$ . a) zeigt die totale und b) die diffuse Transmission über einen Wellenlängenbereich von 300–800 nm.

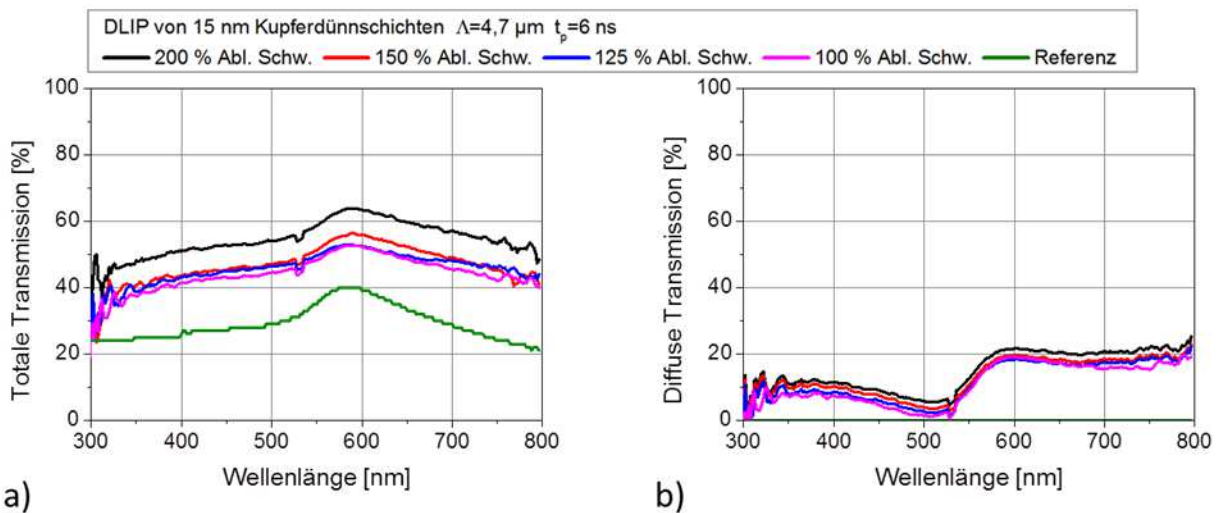


Abb. A10 Resultate spektrometrischer Messungen an DLIP-strukturierten Kupferfilmen,  $t_p=6 \text{ ns}$ ,  $\Lambda=4,7 \mu\text{m}$ ,  $\delta=15 \text{ nm}$ . a) zeigt die totale und b) die diffuse Transmission über einen Wellenlängenbereich von 300–800 nm.

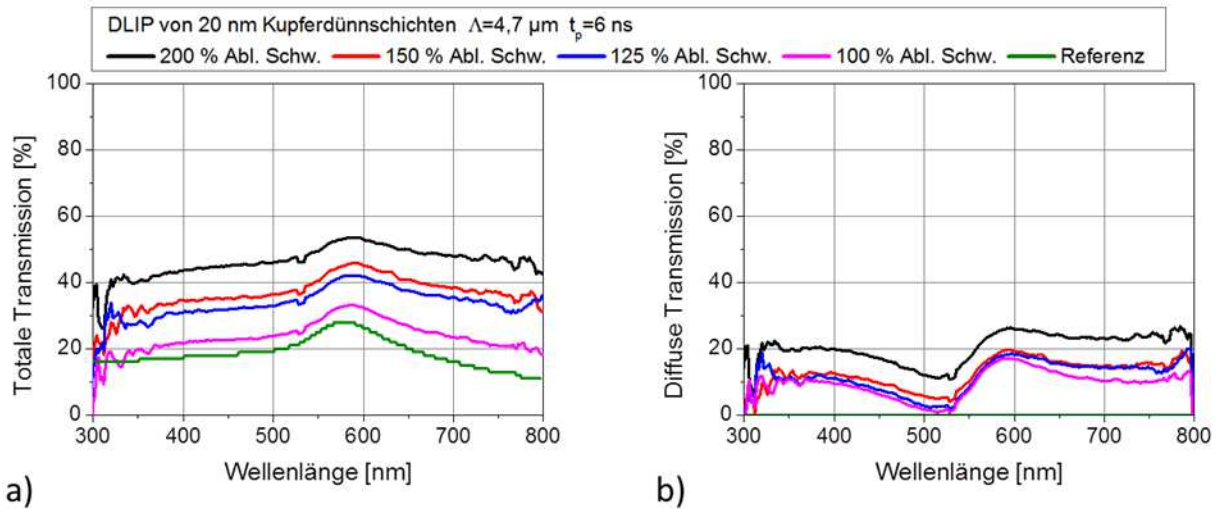


Abb. A11 Resultate spektrometrischer Messungen an DLIP-strukturierten Kupferfilmen,  $t_p=6 \text{ ns}$ ,  $\Lambda=4,7 \mu\text{m}$ ,  $\delta=20 \text{ nm}$ . a) zeigt die totale und b) die diffuse Transmission über einen Wellenlängenbereich von 300–800 nm.

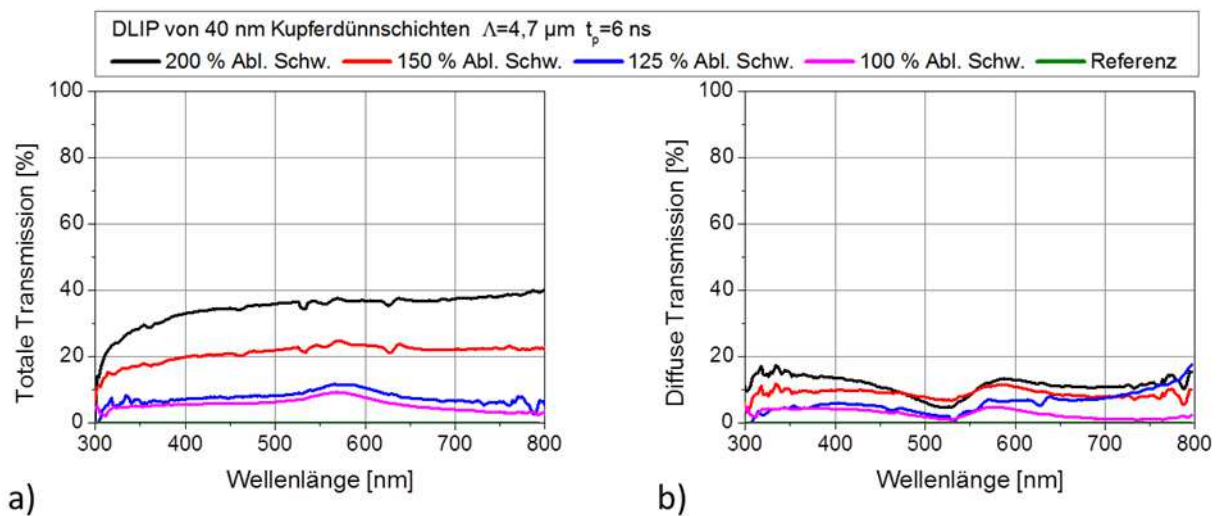


Abb. A12 Resultate spektrometrischer Messungen an DLIP-strukturierten Kupferfilmen,  $t_p=6 \text{ ns}$ ,  $\Lambda=4,7 \mu\text{m}$ ,  $\delta=40 \text{ nm}$ . a) zeigt die totale und b) die diffuse Transmission über einen Wellenlängenbereich von 300–800 nm.

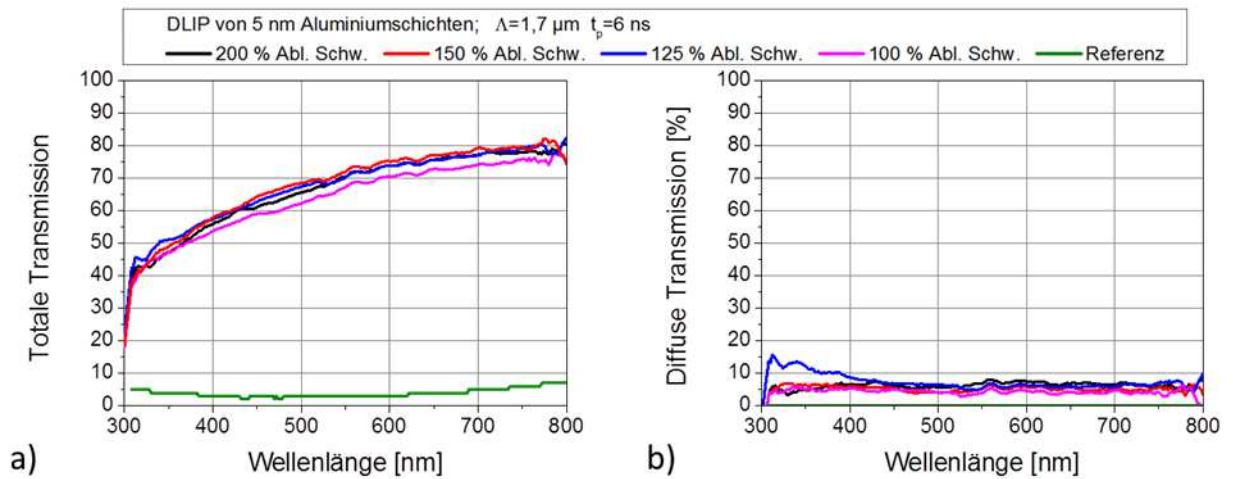


Abb. A13 Resultate spektrometrischer Messungen an DLIP-strukturierten Aluminiumfilmen,  $t_p=6 \text{ ns}$ ,  $\Lambda=1,7 \mu\text{m}$ ,  $\delta=5 \text{ nm}$ . a) zeigt die totale und b) die diffuse Transmission über einen Wellenlängenbereich von 300–800 nm.

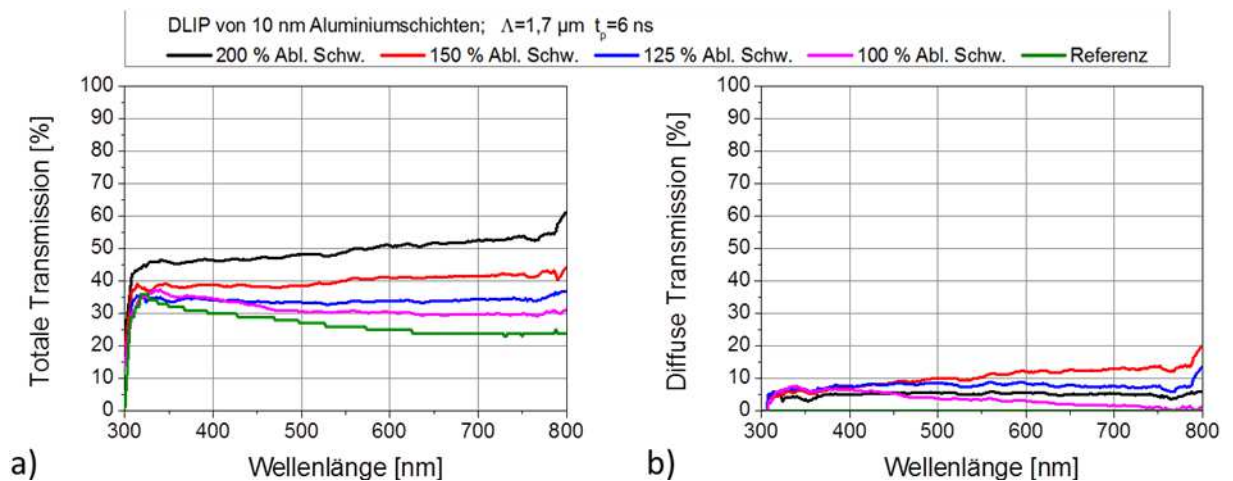


Abb. A14 Resultate spektrometrischer Messungen an DLIP-strukturierten Aluminiumfilmen,  $t_p=6 \text{ ns}$ ,  $\Lambda=1,7 \mu\text{m}$ ,  $\delta=10 \text{ nm}$ . a) zeigt die totale und b) die diffuse Transmission über einen Wellenlängenbereich von 300–800 nm.

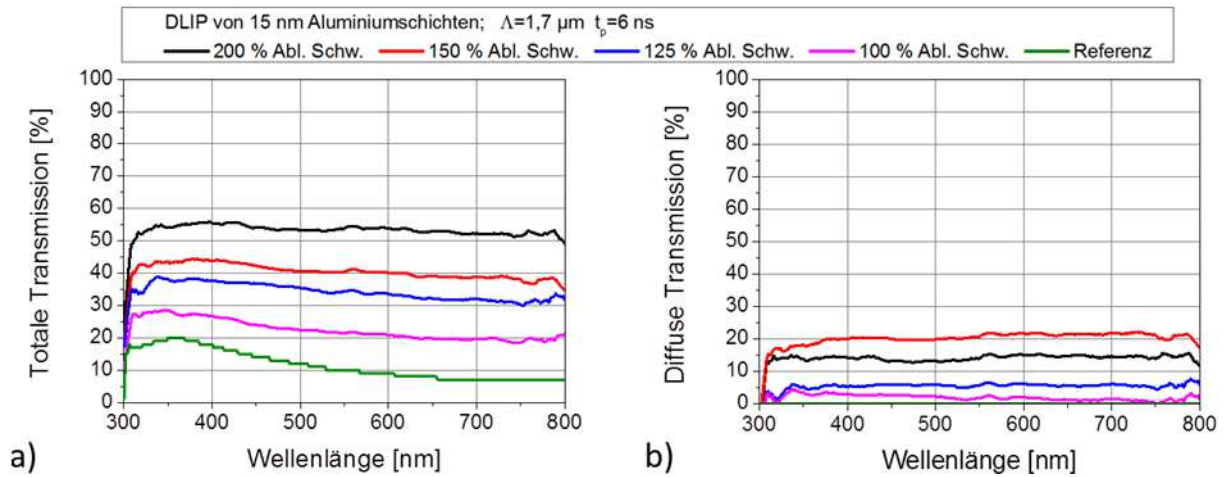


Abb. A15 Resultate spektrometrischer Messungen an DLIP-strukturierten Aluminiumfilmen,  $t_p=6 \text{ ns}$ ,  $\Lambda=1,7 \mu\text{m}$ ,  $\delta=15 \text{ nm}$ . a) zeigt die totale und b) die diffuse Transmission über einen Wellenlängenbereich von 300–800 nm.

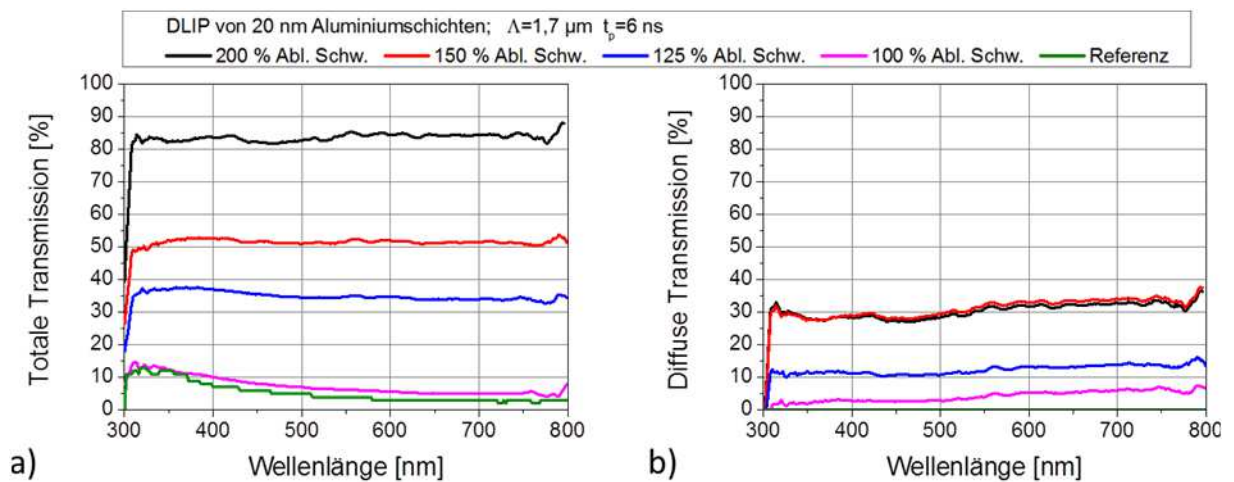


Abb. A16 Resultate spektrometrischer Messungen an DLIP-strukturierten Aluminiumfilmen,  $t_p=6 \text{ ns}$ ,  $\Lambda=1,7 \mu\text{m}$ ,  $\delta=20 \text{ nm}$ . a) zeigt die totale und b) die diffuse Transmission über einen Wellenlängenbereich von 300–800 nm.



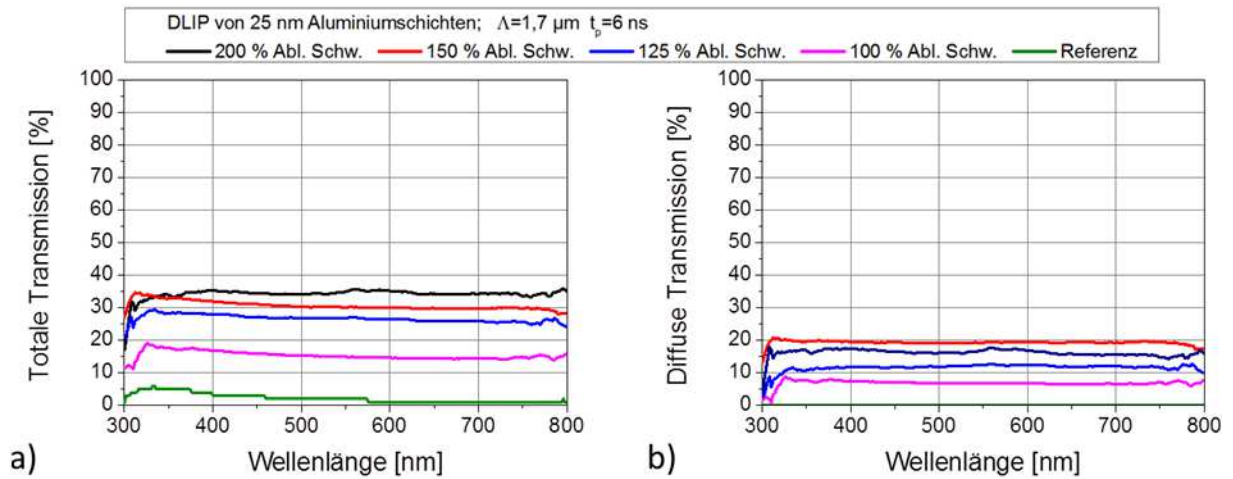


Abb. A17 Resultate spektrometrischer Messungen an DLIP-strukturierten Aluminiumfilmen,  $t_p=6 \text{ ns}$ ,  $\Lambda=1,7 \mu\text{m}$ ,  $\delta=25 \text{ nm}$ . a) zeigt die totale und b) die diffuse Transmission über einen Wellenlängenbereich von 300–800 nm.

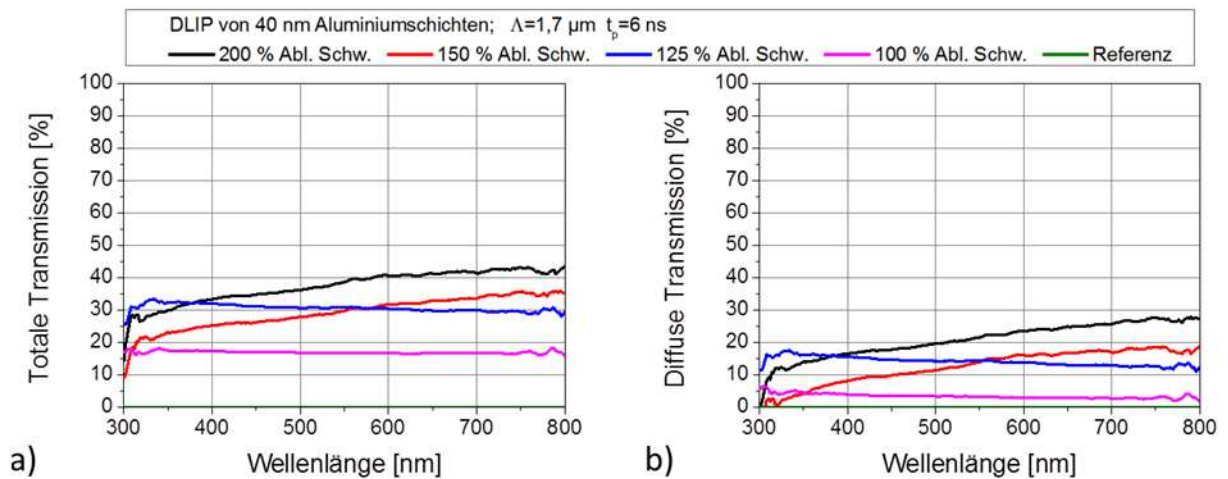


Abb. A18 Resultate spektrometrischer Messungen an DLIP-strukturierten Aluminiumfilmen,  $t_p=6 \text{ ns}$ ,  $\Lambda=1,7 \mu\text{m}$ ,  $\delta=40 \text{ nm}$ . a) zeigt die totale und b) die diffuse Transmission über einen Wellenlängenbereich von 300–800 nm.

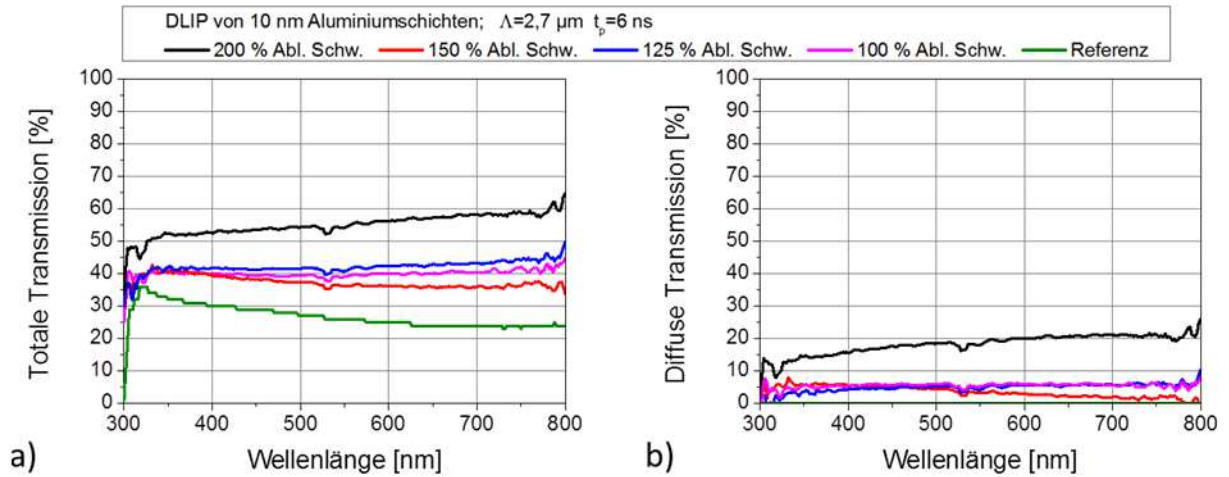


Abb. A19 Resultate spektrometrischer Messungen an DLIP-strukturierten Aluminiumfilmen,  $t_p=6 \text{ ns}$ ,  $\Lambda=2,7 \mu\text{m}$ ,  $\delta=10 \text{ nm}$ . a) zeigt die totale und b) die diffuse Transmission über einen Wellenlängenbereich von 300–800 nm.

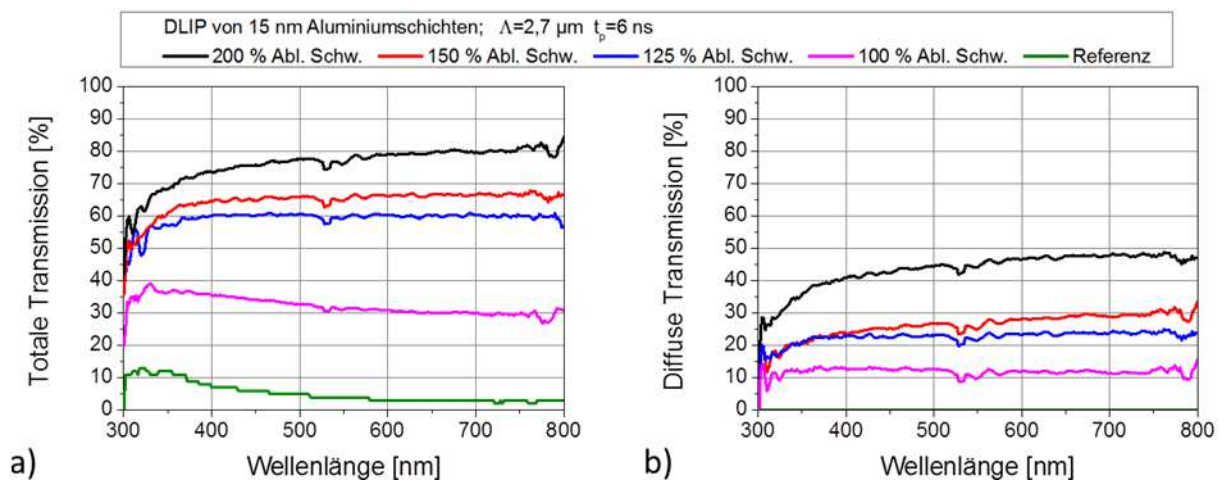


Abb. A20 Resultate spektrometrischer Messungen an DLIP-strukturierten Aluminiumfilmen,  $t_p=6 \text{ ns}$ ,  $\Lambda=2,7 \mu\text{m}$ ,  $\delta=15 \text{ nm}$ . a) zeigt die totale und b) die diffuse Transmission über einen Wellenlängenbereich von 300–800 nm.

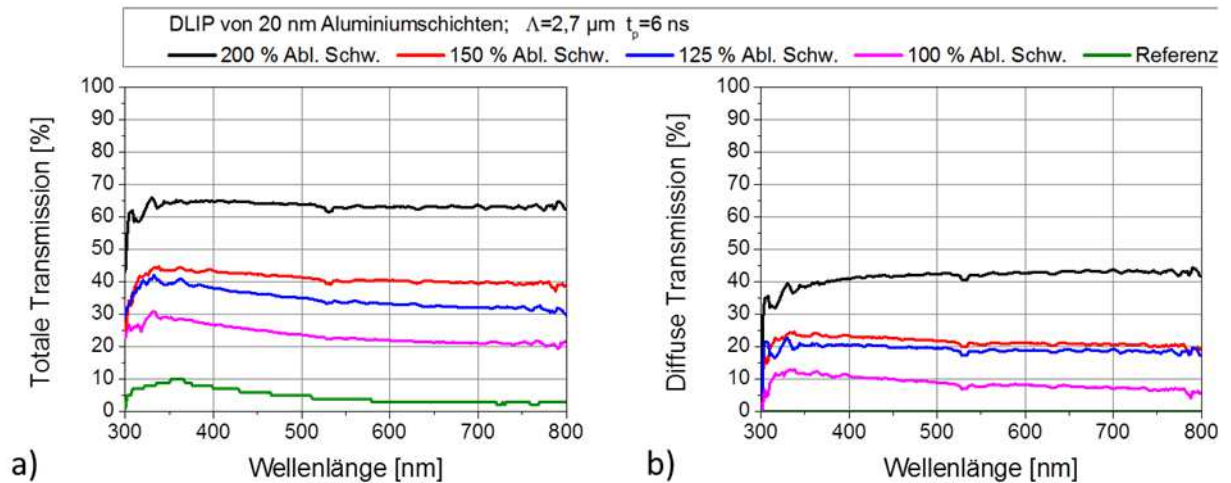


Abb. A21 Resultate spektrometrischer Messungen an DLIP-strukturierten Aluminiumfilmen,  $t_p=6 \text{ ns}$ ,  $\Lambda=2,7 \mu\text{m}$ ,  $\delta=20 \text{ nm}$ . a) zeigt die totale und b) die diffuse Transmission über einen Wellenlängenbereich von 300–800 nm.

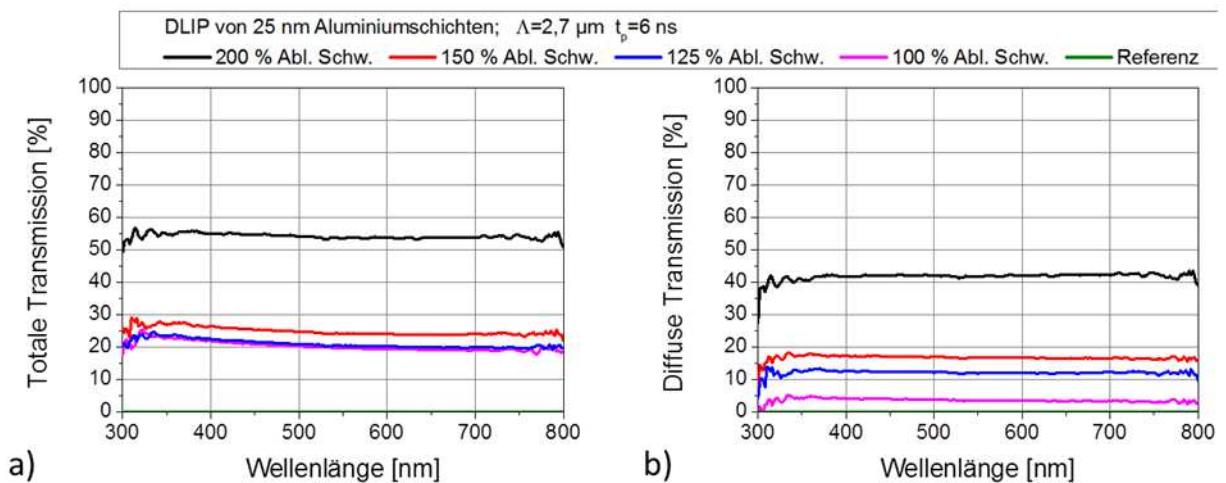


Abb. A22 Resultate spektrometrischer Messungen an DLIP-strukturierten Aluminiumfilmen,  $t_p=6 \text{ ns}$ ,  $\Lambda=2,7 \mu\text{m}$ ,  $\delta=25 \text{ nm}$ . a) zeigt die totale und b) die diffuse Transmission über einen Wellenlängenbereich von 300–800 nm.



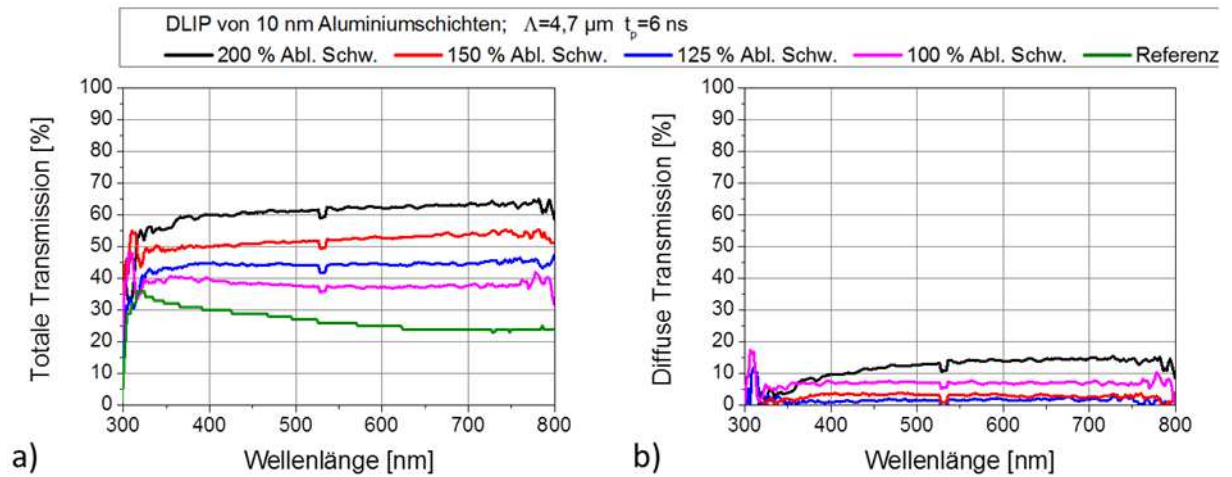


Abb. A23 Resultate spektrometrischer Messungen an DLIP-strukturierten Aluminiumfilmen,  $t_p=6 \text{ ns}$ ,  $\Lambda=4,7 \mu\text{m}$ ,  $\delta=10 \text{ nm}$ . a) zeigt die totale und b) die diffuse Transmission über einen Wellenlängenbereich von 300–800 nm.

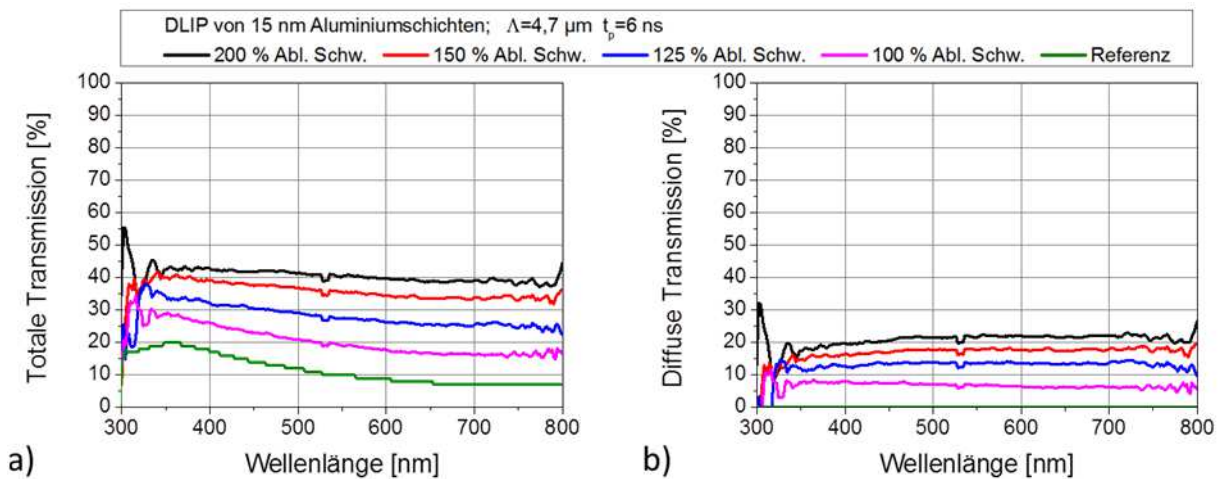


Abb. A24 Resultate spektrometrischer Messungen an DLIP-strukturierten Aluminiumfilmen,  $t_p=6 \text{ ns}$ ,  $\Lambda=4,7 \mu\text{m}$ ,  $\delta=15 \text{ nm}$ . a) zeigt die totale und b) die diffuse Transmission über einen Wellenlängenbereich von 300–800 nm.

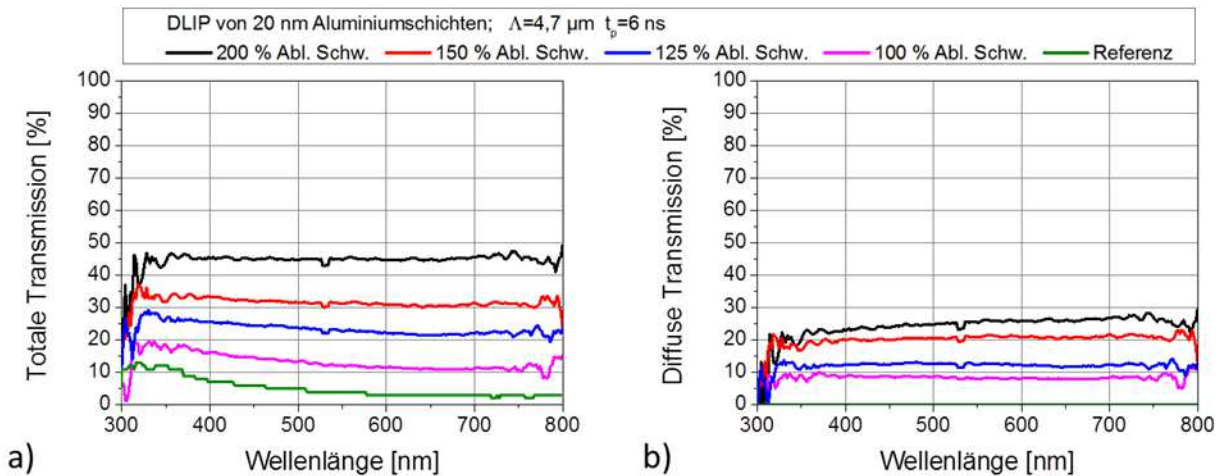


Abb. A25 Resultate spektrometrischer Messungen an DLIP-strukturierten Aluminiumfilmen,  $t_p=6 \text{ ns}$ ,  $\Lambda=4,7 \mu\text{m}$ ,  $\delta=20 \text{ nm}$ . a) zeigt die totale und b) die diffuse Transmission über einen Wellenlängenbereich von 300–800 nm.

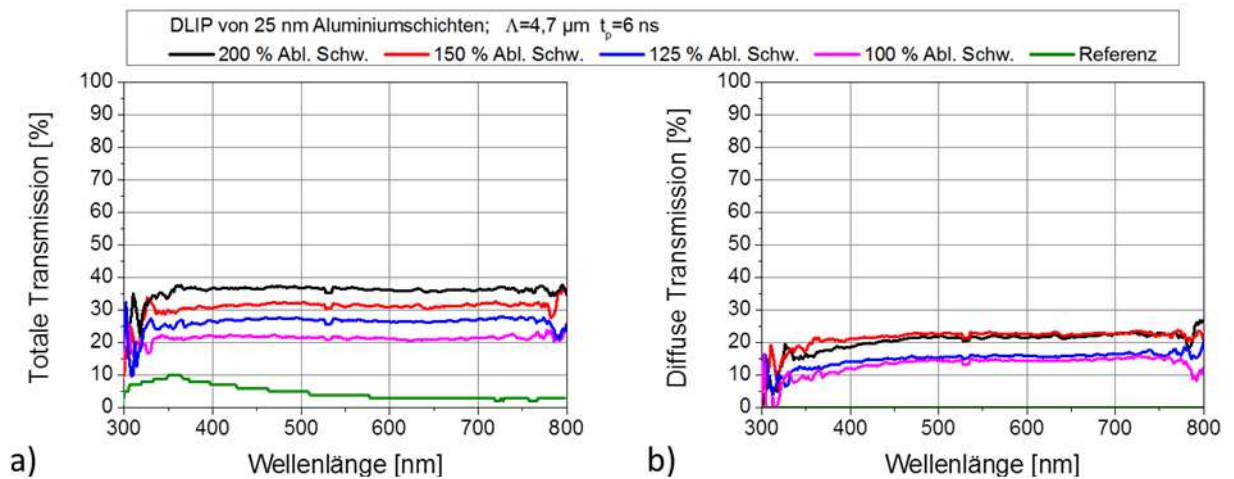


Abb. A26 Resultate spektrometrischer Messungen an DLIP-strukturierten Aluminiumfilmen,  $t_p=6 \text{ ns}$ ,  $\Lambda=4,7 \mu\text{m}$ ,  $\delta=25 \text{ nm}$ . a) zeigt die totale und b) die diffuse Transmission über einen Wellenlängenbereich von 300–800 nm.

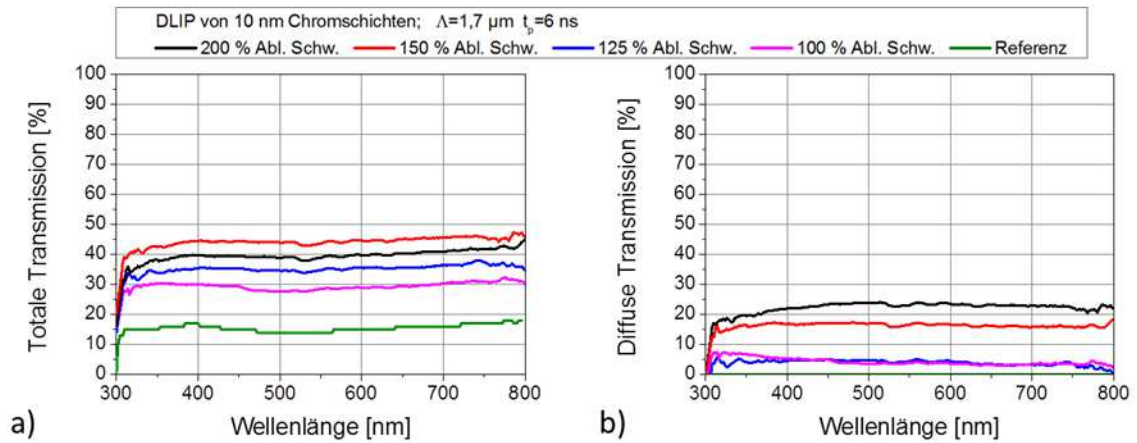


Abb. A27 Resultate spektrometrischer Messungen an DLIP-strukturierten Chromschichten,  $t_p=6 \text{ ns}$ ,  $\Lambda=1,7 \mu\text{m}$ ,  $\delta=10 \text{ nm}$ . a) zeigt die totale und b) die diffuse Transmission über einen Wellenlängenbereich von 300–800 nm.

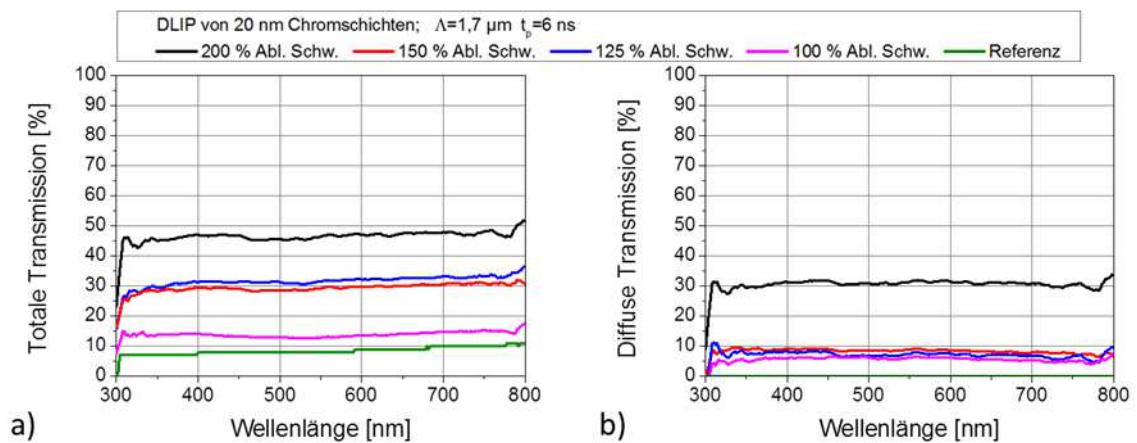


Abb. A28 Resultate spektrometrischer Messungen an DLIP-strukturierten Chromschichten,  $t_p=6 \text{ ns}$ ,  $\Lambda=1,7 \mu\text{m}$ ,  $\delta=20 \text{ nm}$ . a) zeigt die totale und b) die diffuse Transmission über einen Wellenlängenbereich von 300–800 nm.

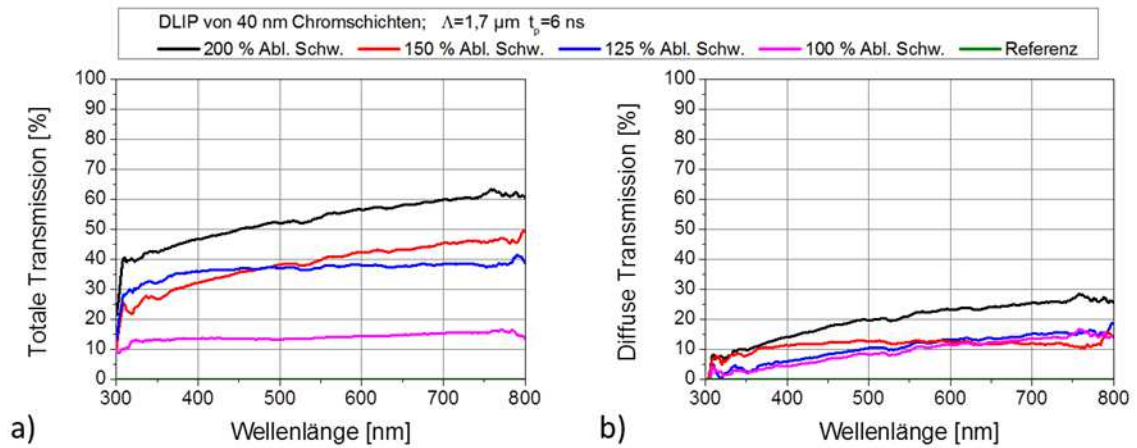


Abb. A29 Resultate spektrometrischer Messungen an DLIP-strukturierten Chromschichten,  $t_p=6 \text{ ns}$ ,  $\Lambda=1,7 \mu\text{m}$ ,  $\delta=40 \text{ nm}$ . a) zeigt die totale und b) die diffuse Transmission über einen Wellenlängenbereich von 300–800 nm.

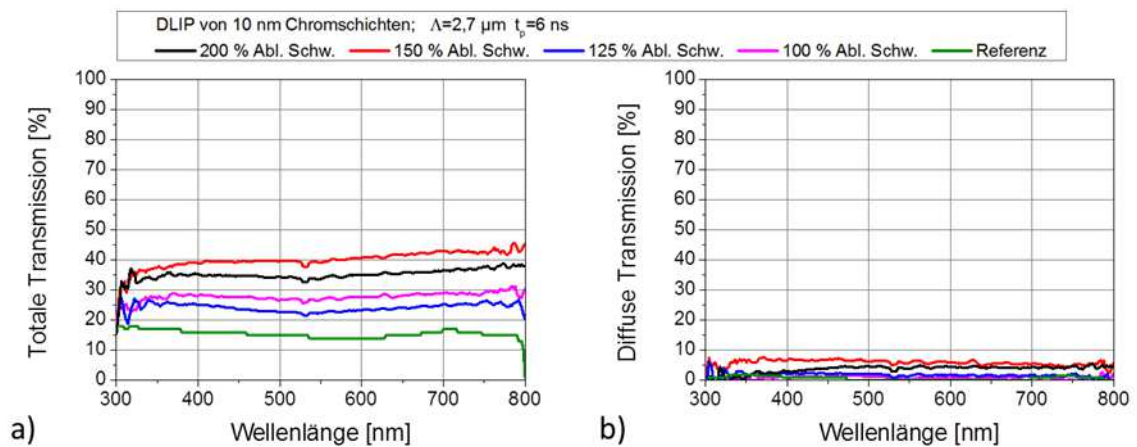


Abb. A30 Resultate spektrometrischer Messungen an DLIP-strukturierten Chromschichten,  $t_p=6 \text{ ns}$ ,  $\Lambda=2,7 \mu\text{m}$ ,  $\delta=10 \text{ nm}$ . a) zeigt die totale und b) die diffuse Transmission über einen Wellenlängenbereich von 300–800 nm.

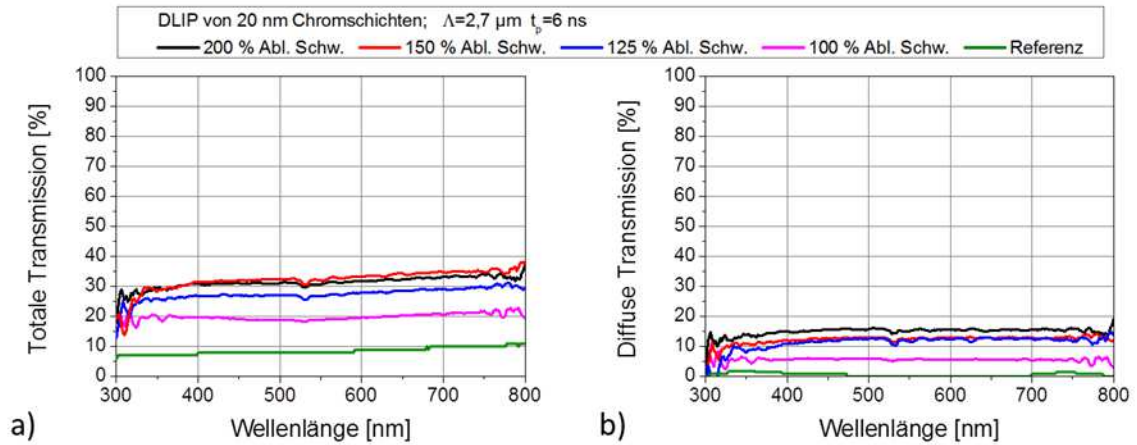


Abb. A31 Resultate spektrometrischer Messungen an DLIP-strukturierten Chromschichten,  $t_p=6 \text{ ns}$ ,  $\Lambda=2,7 \mu\text{m}$ ,  $\delta=20 \text{ nm}$ . a) zeigt die totale und b) die diffuse Transmission über einen Wellenlängenbereich von 300–800 nm.

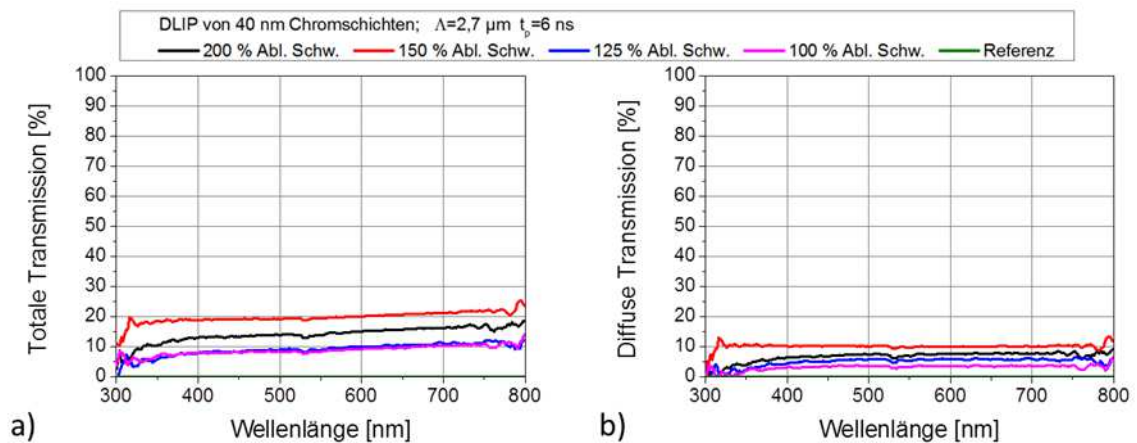


Abb. A32 Resultate spektrometrischer Messungen an DLIP-strukturierten Chromschichten,  $t_p=6 \text{ ns}$ ,  $\Lambda=2,7 \mu\text{m}$ ,  $\delta=40 \text{ nm}$ . a) zeigt die totale und b) die diffuse Transmission über einen Wellenlängenbereich von 300–800 nm.



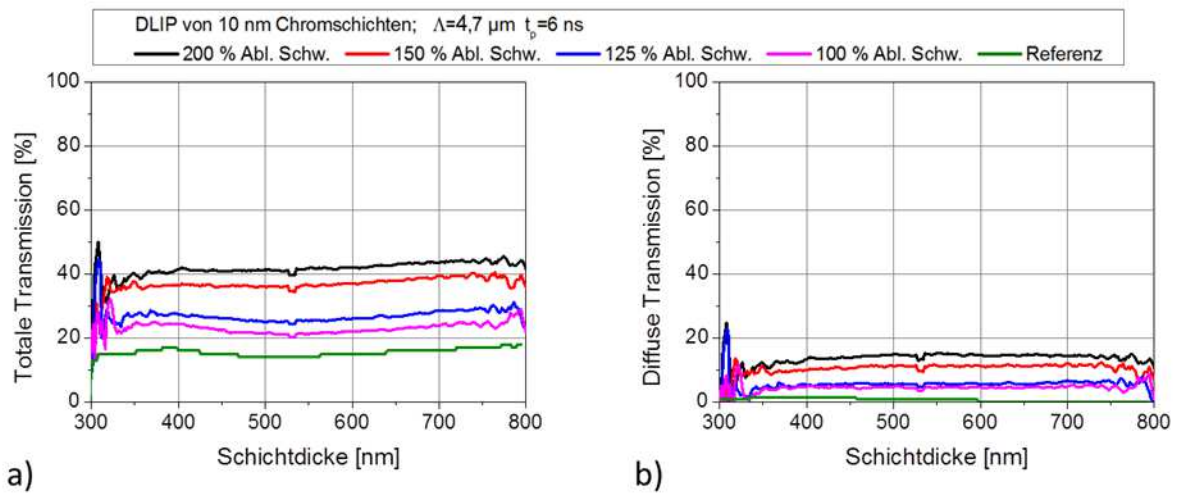


Abb. A33 Resultate spektrometrischer Messungen an DLIP-strukturierten Chromschichten,  $t_p=6 \text{ ns}$ ,  $\Lambda=4,7 \mu\text{m}$ ,  $\delta=10 \text{ nm}$ . a) zeigt die totale und b) die diffuse Transmission über einen Wellenlängenbereich von 300–800 nm.

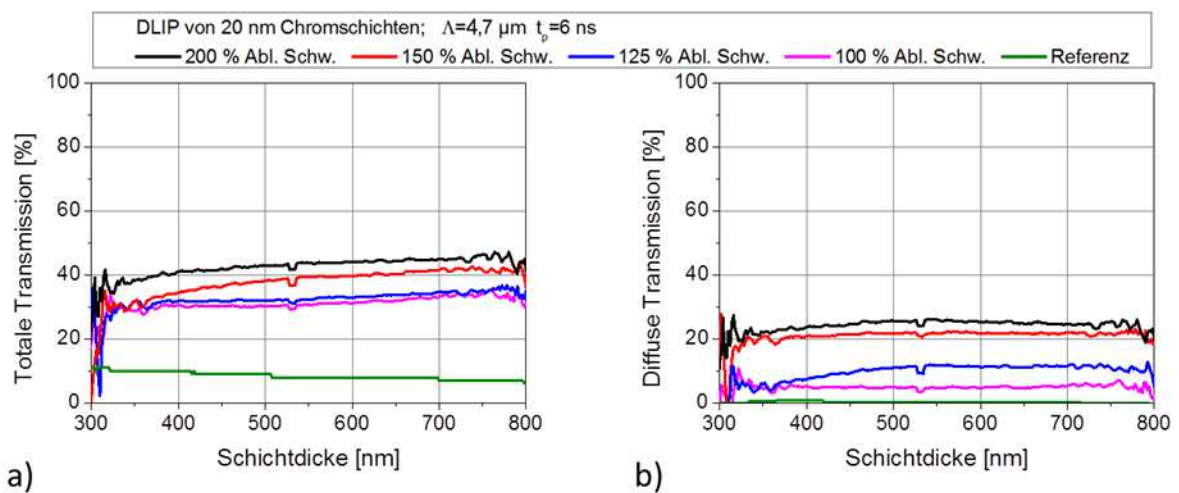


Abb. A34 Resultate spektrometrischer Messungen an DLIP-strukturierten Chromschichten,  $t_p=6 \text{ ns}$ ,  $\Lambda=4,7 \mu\text{m}$ ,  $\delta=20 \text{ nm}$ . a) zeigt die totale und b) die diffuse Transmission über einen Wellenlängenbereich von 300–800 nm.

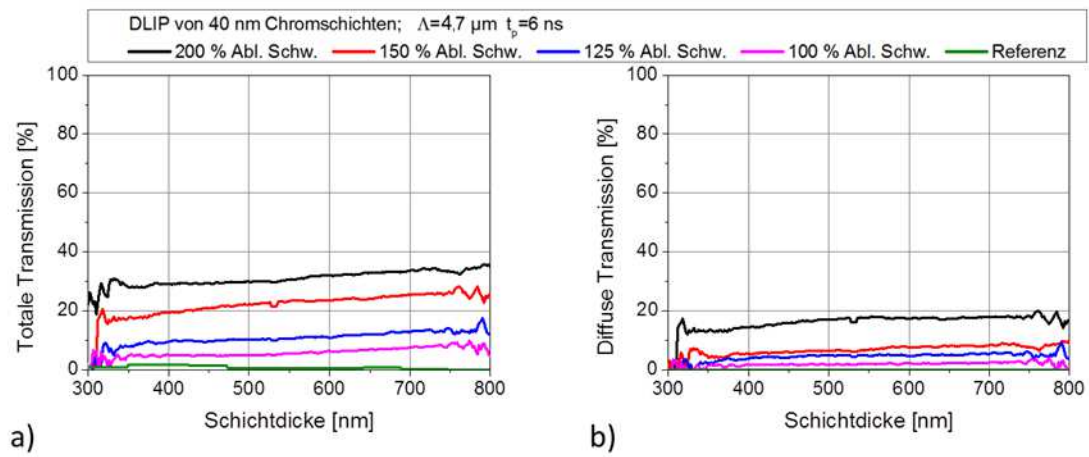


Abb. A35 Resultate spektrometrischer Messungen an DLIP-strukturierten Chromschichten,  $t_p=6 \text{ ns}$ ,  $\Lambda=4,7 \mu\text{m}$ ,  $\delta=40 \text{ nm}$ . a) zeigt die totale und b) die diffuse Transmission über einen Wellenlängenbereich von 300–800 nm.



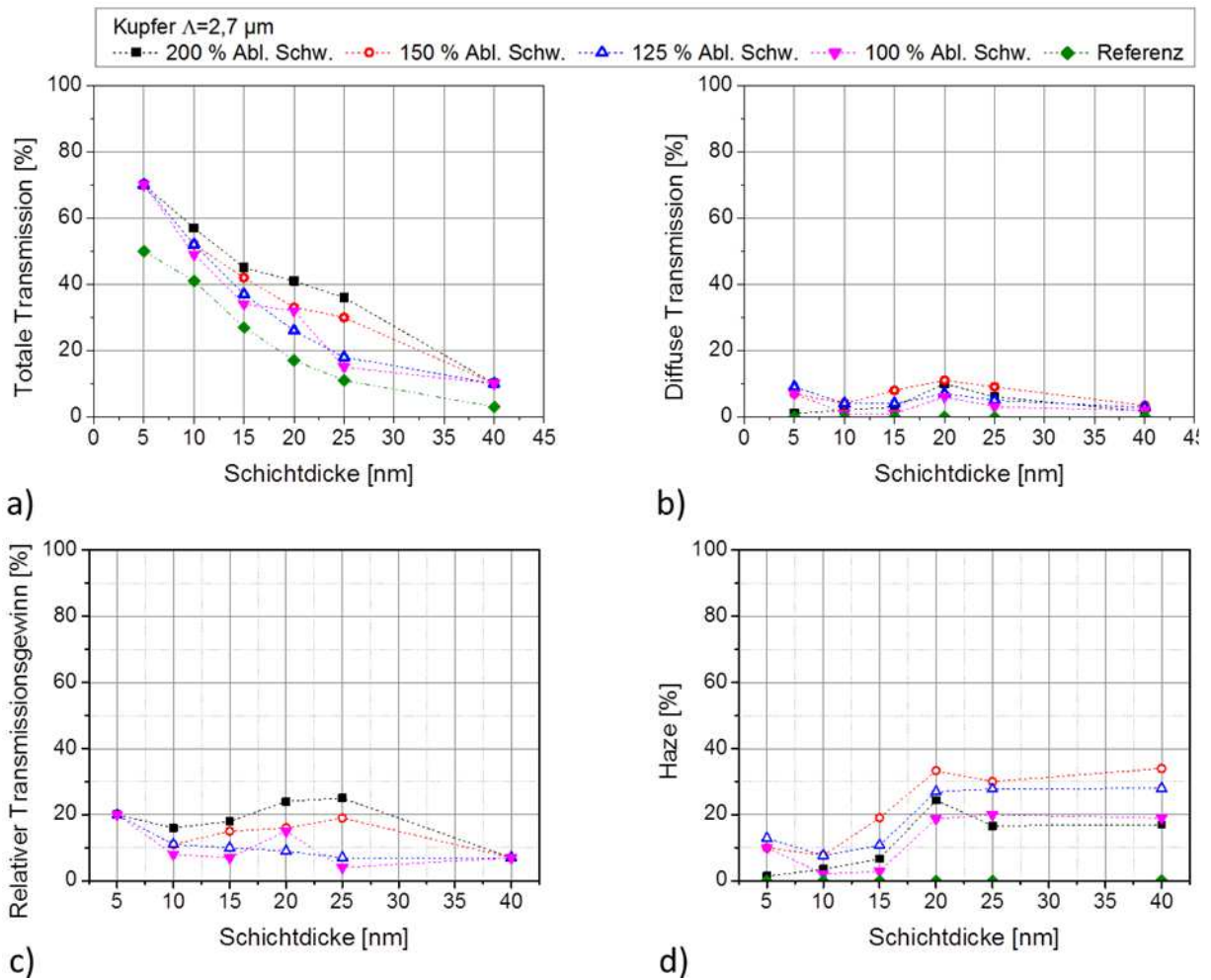


Abb. A36 Transformierte, am solaren Spektrum AM1.5 gewichtete Auftragung der spektrometrischen Messergebnisse von DLIP-strukturierten Kupferschichten mit Filmstärken von 5–40 nm;  $t_p=6 \text{ ns}$ ,  $\Lambda=2,7 \mu\text{m}$ . Jeder Diagrammpunkt entspricht einer spektroskopischen Messreihe im Wellenlängenbereich zwischen 300–800 nm. a) zeigt die totale und b) die diffuse Transmission in Abhängigkeit von der Schichtdicke. c) präsentiert den relativen Transmissionsgewinn im Verhältnis zur unstrukturierten Referenz. In Diagramm d) sind die Haze-Werte über der Filmstärke aufgetragen.

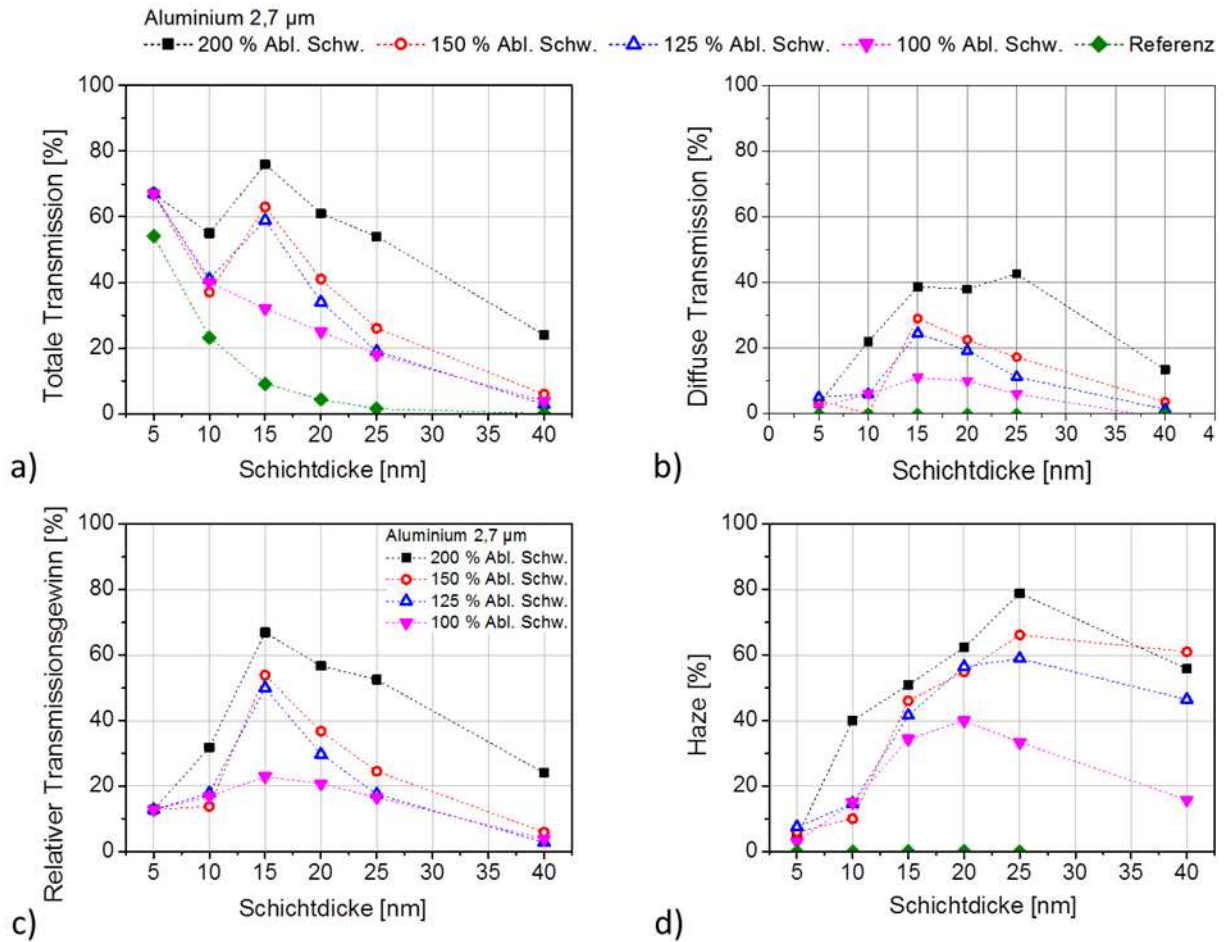


Abb. A37 Transformierte, am solaren Spektrum AM1.5 gewichtete Auftragung der spektrometrischen Messergebnisse von DLIP-strukturierten Aluminiumschichten mit Filmstärken von 5–40 nm;  $t_p=6$  ns,  $\Lambda=2,7$   $\mu\text{m}$ . Jeder Diagrammpunkt entspricht einer spektroskopischen Messreihe im Wellenlängenbereich zwischen 300–800 nm. a) zeigt die totale und b) die diffuse Transmission in Abhängigkeit von der Schichtdicke. c) präsentiert den relativen Transmissionsgewinn im Verhältnis zur unstrukturierten Referenz. In Diagramm d) sind die Haze-Werte über der Filmstärke aufgetragen.

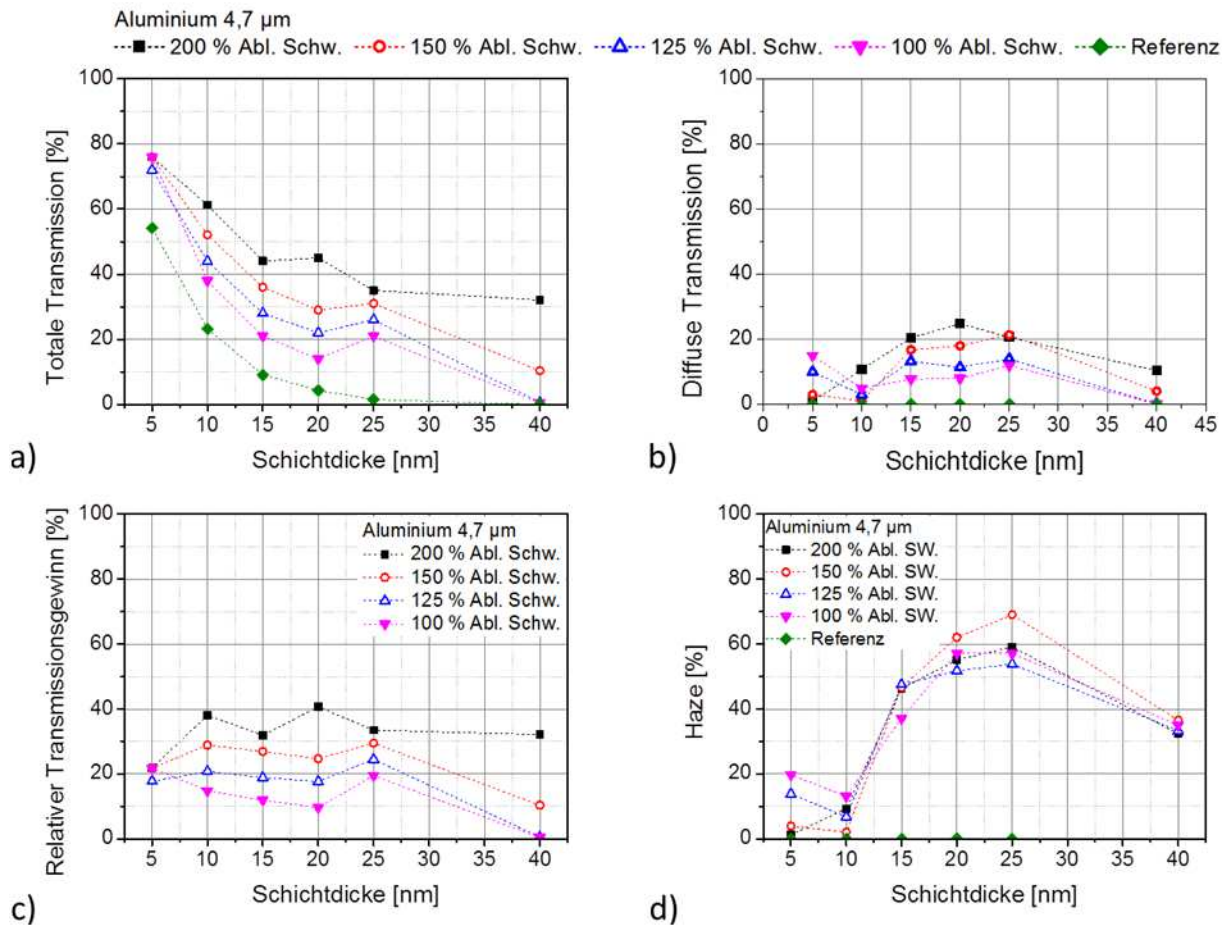


Abb. A38 Transformierte, am solaren Spektrum AM1.5 gewichtete Auftragung der spektrometrischen Messergebnisse von DLIP-strukturierten Aluminiumschichten mit Filmstärken von 5–40 nm;  $t_p=6$  ns,  $\Lambda=4,7$   $\mu\text{m}$ . Jeder Diagrammpunkt entspricht einer spektroskopischen Messreihe im Wellenlängenbereich zwischen 300–800 nm. a) zeigt die totale und b) die diffuse Transmission in Abhängigkeit von der Schichtdicke. c) präsentiert den relativen Transmissionsgewinn im Verhältnis zur unstrukturierten Referenz. In Diagramm d) sind die Haze-Werte über der Filmstärke aufgetragen.

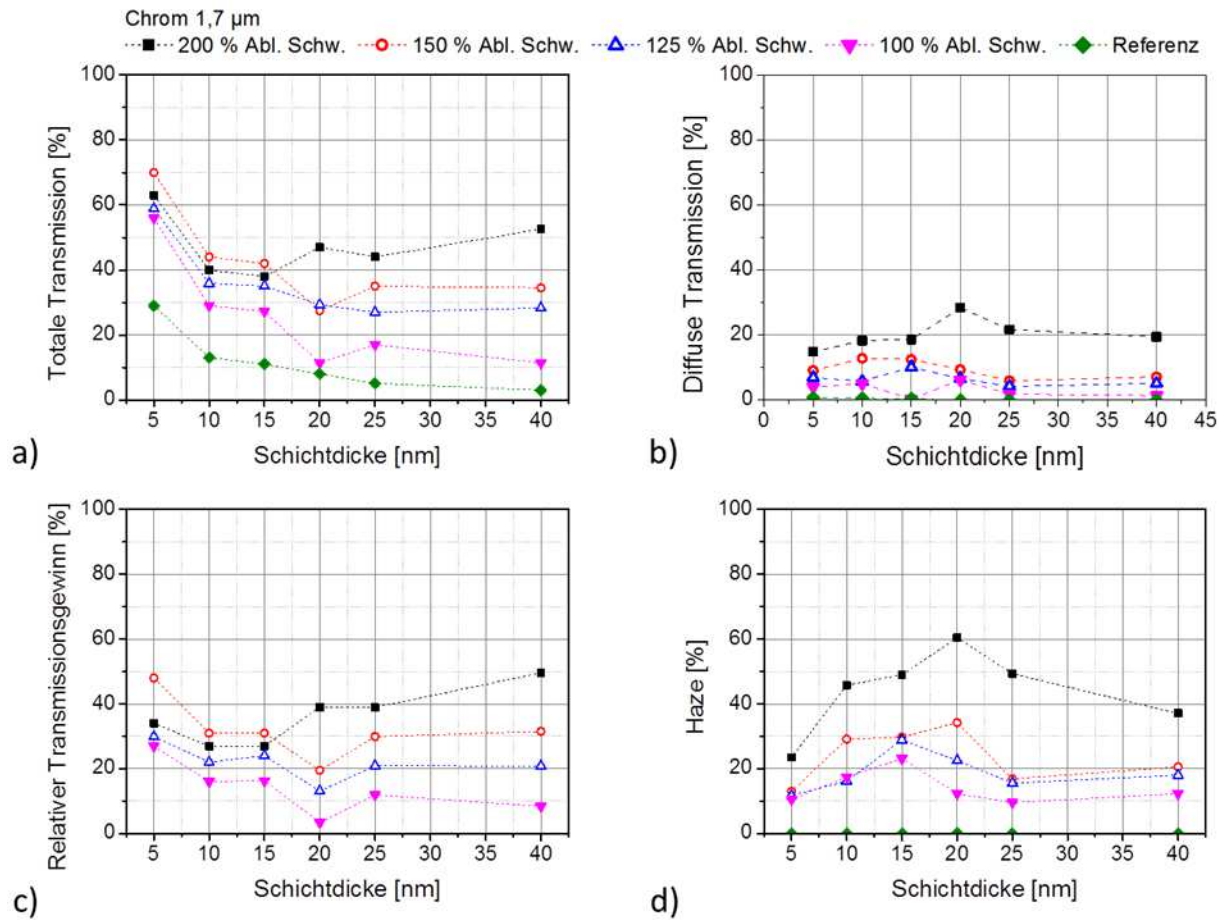


Abb. A39 Transformierte, am solaren Spektrum AM1.5 gewichtete Auftragung der spektrometrischen Messergebnisse von DLIP-strukturierten Chromschichten mit Filmstärken von 5–40 nm;  $t_p=6$  ns,  $\Lambda=1,7$   $\mu\text{m}$ . Jeder Diagrammpunkt entspricht einer spektroskopischen Messreihe im Wellenlängenbereich zwischen 300–800 nm. a) zeigt die totale und b) die diffuse Transmission in Abhängigkeit von der Schichtdicke. c) präsentiert den relativen Transmissionsgewinn im Verhältnis zur unstrukturierten Referenz. In Diagramm d) sind die Haze-Werte über der Filmstärke aufgetragen.

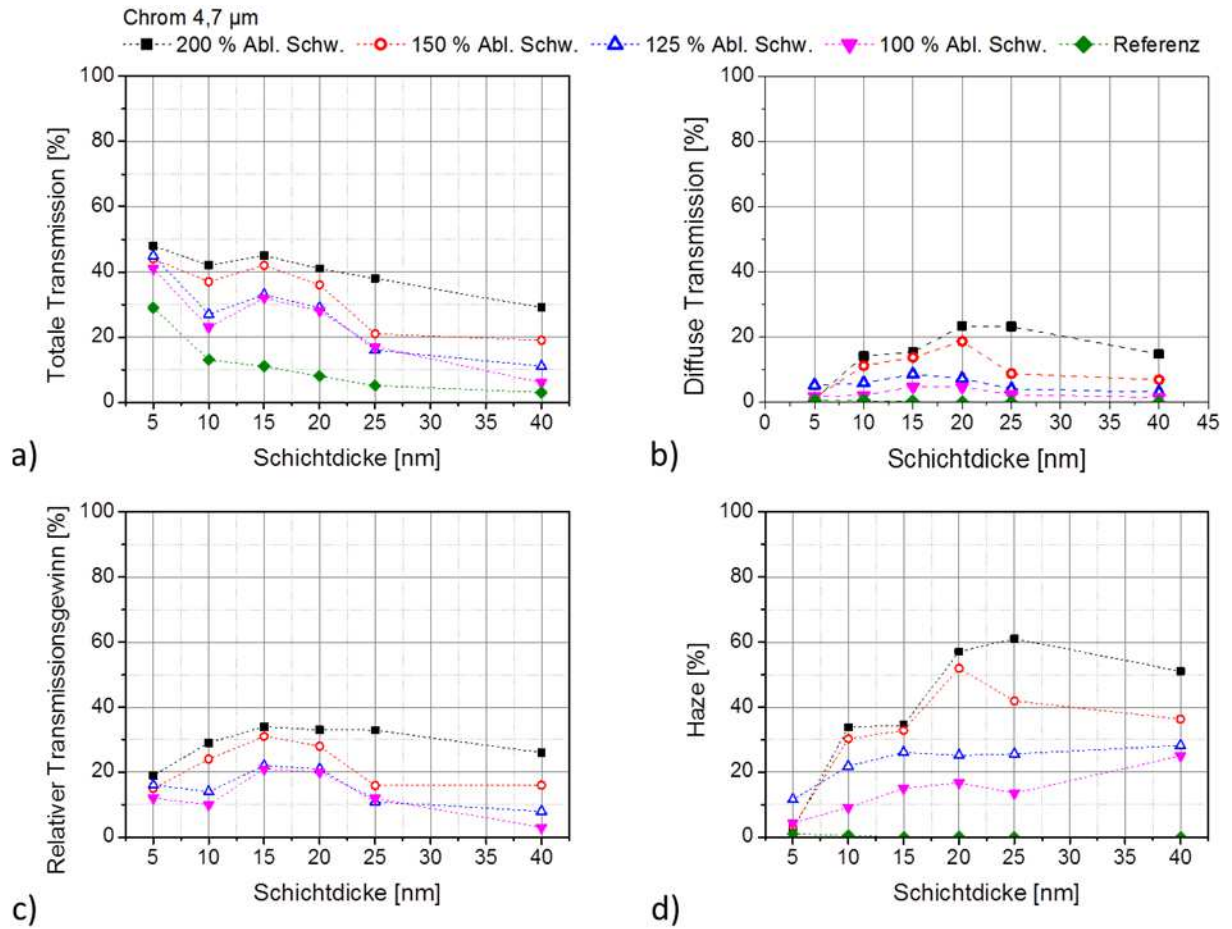


Abb. A40 Transformierte, am solaren Spektrum AM1.5 gewichtete Auftragung der spektrometrischen Messergebnisse von DLIP-strukturierten Chromschichten mit Filmstärken von 5–40 nm;  $t_p=6$  ns,  $\Lambda=4,7$   $\mu\text{m}$ . Jeder Diagrammpunkt entspricht einer spektroskopischen Messreihe im Wellenlängenbereich zwischen 300–800 nm. a) zeigt die totale und b) die diffuse Transmission in Abhängigkeit von der Schichtdicke. c) präsentiert den relativen Transmissionsgewinn im Verhältnis zur unstrukturierten Referenz. In Diagramm d) sind die Haze-Werte über der Filmstärke aufgetragen.